ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES
EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES à HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. **C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann**
et J. M. van Bemmelen.

TOME XXIX.

HARLEM,
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1896.

TABLE DES MATIÈRES.

PROGRAMME

DE LA

Société hollandaise des sciences à Harlem.

ANNÉE 1895.

La Société hollandaise des sciences a tenu le 18 mai 1895 sa cent-quarante-troisième assemblée générale. Le Directeur-Président Jhr. J. W. M. SCHORER, dans son discours d'ouverture, rend hommage à la mémoire de M. le Dr. D. DE HAAN, Directeur de la Société, de M. W. R. BOER, membre national, et des membres étrangers MM. J. P. KIRKMAN, J. D. DANA, C. F. W. LUDWIG, H. L. F. VON HELMHOLTZ, V. DURUY, H. CAYLEY et A. KUNDT, dont la Société avait eu à déplorer la perte dans le cours de l'année écoulée. Il souhaite la bienvenue aux Directeurs F. M. BARON VAN LYNDEN, Jhr. J. A. P. REPELAER VAN SPIJKENISSE, Jhr. J. O. A. REPELAER VAN DRIEL et Mr. J. H. FRANSEN VAN DE PUTTE, ainsi qu'aux membres J. C. KAPTEYN et A. G. H. VAN GENDEREN STORT, qui assistaient pour la première fois à la séance.

Le Président mentionne que l'impression du tome sixième des *Œuvres complètes de Christiaan Huygens* est terminée, et que ce volume pourra probablement être distribué dans le courant du mois de juillet. Un exemplaire est à la disposition des membres présents à l'assemblée; il renferme la correspondance de 1666—1669; il y est joint des fac-simile de lettres d'OLDENBURG et du HAMEL, premiers secrétaires de la Royal Society de Londres et de l'Académie des Sciences de Paris.

Ont paru encore: les livraisons 2, 3, 4 et 5 du Tome XXVIII des *Archives Néerlandaises* et la première livraison du Tome XXIX.

Il n'a pas été envoyé de réponses aux questions de concours proposées pour cette année.

L'assemblée arrête quelques nouveaux sujets de concours. Elle nomme membre national de la Société: M. le Dr. A. BREDIUS à La Haye, et membres étrangers: Lord RAYLEIGH et M. le Prof. W. RAMSAY à Londres, et M. H. LE CHATELIER, à Paris.

QUESTIONS MISES AU CONCOURS.

Délai: jusqu'au 1er Janvier 1896.

I.

La Société demande un compte-rendu historique du progrès réalisé dans la teneur en sucre des betteraves, et un examen des méthodes grâce auxquelles ce progrès a été obtenu.

II.

La Société demande une étude expérimentale sur les causes probables de l'anisophyllie, et une revue critique des travaux relatifs à ce sujet.

III.

La Société demande une étude sur la reproduction et le développement des Diatomées, dans le but de décider ce qui se rapproche le plus de la vérité, des résultats récemment obtenus par M. Castracane, ou des idées généralement admises de M. Pfitzer.

IV.

L'observation apprend que, lors de la formation des cécidies sur les plantes, les substances cécidiogènes peuvent être in-

troduites dans une cellule unique et rester ou non confinées dans cette cellule. Elles peuvent aussi se trouver dès l'abord en contact avec la surface externe d'un groupe cellulaire, pénétrer plus ou moins profondément dans ce massif, et modifier jusqu'à ce niveau les propriétés morphologiques et physiologiques de l'organe. Les distances dont il s'agit ne sont certes pas bien grandes, mais elles sont sans doute suffisantes pour être facilement et exactement mesurées par voie microscopique.

Ceci posé, la Société demande:

1° des recherches nouvelles sur les groupes cellulaires intéressés dans la cécidiogénèse, et en particulier des mesures exactes de ces groupes;

2° des données nouvelles propres à élucider la nature des substances cécidiogènes.

V.

On demande des recherches nouvelles sur la fermentation qui, dans les marécages et les tas de fumier, donne lieu à du méthane, et sur les organismes actifs dans cette fermentation.

VI.

Dans le *Zeitschrift für Instrumentenkunde*, 1892, pp. 346 et suivantes, M. le Dr. B. Walter cite comme une source d'erreurs non négligeable dans la détermination des températures à l'aide du thermomètre à mercure, l'évaporation du mercure et sa condensation sur la paroi interne, à la partie supérieure du tube. D'après cet auteur, cette influence se manifeste déjà aux températures inférieures à 100°. La Société demande des recherches expérimentales propres à déterminer, dans diverses conditions, la grandeur des erreurs pouvant résulter de cette circonstance.

Les recherches peuvent être limitées aux températures comprises entre 0° et 100°; elles devront toutefois aussi porter spécialement sur les déterminations de points d'ébullition.

Délai: jusqu'au 1er Janvier 1897.

I.

La Société demande une nouvelle étude de l'origine et du développement des cellules génitales (œufs primordiaux) chez les Vertébrés.

II.

La Société demande une étude sur le développement du rein définitif (métanéphros) chez les Vertébrés.

III.

La Société demande une nouvelle étude sur la formation des feuillets embryonnaires chez les araignées proprement dites (Aranéines).

IV.

La Société demande une étude du rapport entre la phyllotaxie et les divisions de la cellule apicale dans le genre Selaginella.

V.

La Société demande une étude comparée de la structure et des divisions des noyaux chez les Cytisus Laburnum, C. purpureus et C. Adami.

VI.

La Société demande un examen des divers cas de polyembryonie observés dans le règne végétal. On comparera les propriétés individuelles des individus issus des embryons accessoires à celles de la plante mère.

VII.

On déterminera par des expériences concluantes, tenant compte de ce qui est connu jusqu'à présent, à des profondeurs de 20 mètres et moins au-dessous du niveau de la mer, les relations:

1°. entre l'amplitude du mouvement ondulatoire (des vagues non-déferlantes) et du mouvement près du fond;

2°. entre cette amplitude et son effet sur le fond.

VIII.

La Société demande un travail, reposant sur des recherches personnelles, et faisant usage des travaux antérieurs, sur les parasites et commensaux des poissons de mer et d'eau douce des Pays-Bas.

IX.

Plusieurs expérimentateurs ont pu amener des feuilles vertes à fabriquer des matériaux de réserve aux dépens de solutions de substances organiques. On a pu voir également que les jets incolores de la pomme de terre, détachés et placés dans des solutions d'aliments organiques, sont capables de satisfaire dans ces conditions leurs besoins de matériaux plastiques et continuent de croître. Il ne paraît pas qu'on ait fait des recherches analogues pour les racines des plantes, malgré que ces organes donneront probablement des résultats particulièrement intéressants.

La Société demande des recherches expérimentales nouvelles sur ce domaine, portant sur divers organes de plantes supérieures, spécialement des racines et des rhizomes, pouvant vivre entièrement submergés. On prendra la précaution d'opérer dans des solutions stérilisées, les microbes étrangers étant complètement exclus; ou bien, si les circonstances y conduisent, des microbes étant ajoutés artificiellement aux solutions nutritives.

X.

La vitesse d'hydratation ou de déshydratation en présence de solution aqueuse est très-différente dans différents groupes de substances.

Une étude de M. Kurnakow a récemment appelé l'attention sur divers faits d'où il semble résulter que chez cer-

taines substances caractérisées par une faible vitesse d'hydratation et de déshydratation, le rapport entre la solubilité dans les états anhydre et hydraté s'écarte de celui qui se rencontre chez des substances dont les états, en solution aqueuse, passent rapidement l'un à l'autre.

Nos connaissances relatives aux équilibres des corps dissous, et les rapports entre ces états et les combinaisons susceptibles d'existence à l'état solide demandent à être complétées. La Société propose donc une étude des substances appartenant aux groupes en question au point de vue de leur solubilité. Les recherches s'étendront sur une série de températures telle qu'il devienne bien évident quels états représentent des équilibres stables et s'il existe entre les états d'équilibre stable et instable des températures de transition.

XI.

La Société demande une étude des phénomènes d'équilibre dans un ou plusieurs alliages de deux ou trois métaux, depuis le point de fusion du métal le plus difficilement fusible jusqu'à la plus basse température à laquelle un mélange liquide de ces métaux puisse exister.

XII.

La Société demande une étude systématique des phénomènes d'équilibre qui peuvent prendre naissance dans un système de trois corps, où il peut y avoir également décomposition chimique.

XIII.

On demande une étude de la conductibilité électrique d'un sel quelconque à des températures ou des concentrations aussi différentes que possible.

La Société appelle l'attention — sans prétendre cependant y obliger les concurrents — sur l'utilité qu'il y aurait à étendre les déterminations jusqu'au sel fondu anhydre, et sur la possibilité de dépasser la température critique du dissolvant.

XIV.

Comme les résultats obtenus jusqu'à présent ne concordent pas encore, la Société demande de nouvelles déterminations des points de congélation des solutions diluées.

La Société recommande aux concurrents d'abréger autant que possible leurs mémoires, en omettant tout ce qui n'a pas un rapport direct avec la question proposée. Elle désire que la clarté soit unie à la concision, et que les propositions bien établies soient nettement distinguées de celles qui reposent sur des fondements moins solides.

Elle rappelle, en outre, qu'aucun mémoire écrit de la main de l'auteur ne sera admis au concours, et que même, une médaille eût-elle été adjugée, la remise n'en pourait avoir lieu, si la main de l'auteur venait à être reconnue, dans l'intervalle, dans le travail couronné.

Les plis cachetés des mémoires non couronnés seront détruits sans avoir été ouverts, à moins que le travail présenté ne soit qu'une copie d'ouvrages imprimés, auquel cas le nom de l'auteur sera divulgué.

Tout Membre de la Société a le droit de prendre part au concours, à condition que son mémoire, ainsi que le pli, soient marqués de la lettre L.

Le prix offert pour une réponse satisfaisante à chacune des questions proposées, consiste, au choix de l'auteur, en une *médaille d'or* frappée au coin ordinaire de la Société et portant le nom de l'auteur et le millésime, ou en une somme de *cent-cinquante florins;* une prime supplémentaire de *cent-cinquante florins* pourra être accordée si le mémoire en est jugé digne.

Le concurrent qui remportera le prix ne pourra faire imprimer le mémoire couronné, soit séparément, soit dans quelque

autre ouvrage, sans en avoir obtenu l'autorisation expresse de la Société.

Les mémoires, écrits lisiblement, en *hollandais*, *français*, *latin*, *anglais*, *italien* ou *allemand* (mais non en caractères allemands), doivent être accompagnés d'un pli cacheté renfermant le nom de l'auteur, et envoyés franco au Secrétaire de la Société, le professeur J. Bosscha, à Harlem.

# ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LA FERMENTATION ET LE FERMENT BUTYLIQUES

PAR

M. W. BEYERINCK.

Le produit principal de cette fermentation est l'alcool butylique normal, qui bout à 117° C et se dissout dans 12 parties d'eau, d'où l'on peut le séparer au moyen de chlorure de calcium. L'oxydation le convertit en acide butyrique normal. Cet alcool ne prend pas seulement naissance dans la fermentation qui va être traitée dans les pages suivantes et dont je propose d'appeler le ferment *Granulobacter butylicum*. Il s'en rencontre encore de petites quantités dans les produits d'autres fermentations, surtout dans la fermentation butyrique du glucose, du saccharose, de la glycérine et de la mannite, due à ce que j'appellerai le *Granulobacter saccharobutyricum* [1]). Le même alcool se forme encore dans la fermentation butyrique causée par le *Bacillus orthobutylicus*, décrite par M. Grimbert [2]).

[1]) A. Fitz. Ueber *Bacillus butylicus*. *Ber. d. D. chem. Gesellsch.*, Jahrg. 15, pag. 867, 1882. Le *Bacillus butylicus* Fitz est identique à mon *Granulobacter saccharobutyricum*. Feu M. Fitz ne connaissait pas mon *Gr. butylicum*, ce que je puis affirmer avec certitude, vu que les nombreux tubes contenant le *Bacillus butylicus* Fitz, et préparés par l'auteur lui-même, sont passés dans mes mains à sa mort en 1885.

[2]) L. Grimbert. Fermentation anaérobie produite par le *Bacillus orthobutylicus*. *Ann. de l'Inst. Pasteur*. T. 7, p. 353, 1893. Ce bacille ne produit pas de granulose et ne se colore pas en bleu par l'iode.

On trouve répandu dans le terreau des jardins une bactérie en forme de streptocoque, qui élabore une petite quantité d'alcool butylique aux dépens d'extraits concentrés renfermant du maltose. J'ai rencontré de plus dans une culture ensemencée au moyen de terre du Sénégal, apportée en même temps que des noix d'arachide, outre de nombreuses colonies de *Bacillus megatherium*, un clostridium qui donna passagèrement dans les brassins de malt une grande quantité d'alcool butylique. Je crois donc qu'en le recherchant attentivement, cet alcool se montrerait être un produit très-répandu de la vie bactérienne. Le ferment que je décrirai dans la suite de ce travail n'a pas été distingué jusqu'ici du ferment butyrique, auquel il est en effet étroitement allié. Je donnerai plus loin une diagnose de ce dernier ferment, et je compte encore y revenir ultérieurement, à propos d'une étude générale des fermentations spontanées dans les pâtes de farine préparées à la température ordinaire, quand on les abandonne à elles-mêmes dans l'étuve d'incubation.

§ 1. Introduction. Création du genre Granulobacter.

J'ai découvert en 1886 qu'il y a certaines variétés de farine de céréales et de malt d'orge, qui trempées au moyen d'eau bouillante, entrent au bout d'un séjour de 24 heures à la température d'incubation en fermentation butylique pure, avec formation abondante d'hydrogène et d'acide carbonique. D'autres échantillons de farine, traités de la même manière, donnent outre les gaz cités et une très-petite quantité d'alcool butylique, surtout de l'acide butyrique [1]).

[1]) Jamais je n'ai pu constater dans ces deux fermentations, en dépit de très-nombreuses analyses de gaz, la présence d'une trace de méthane ou de quelque autre substance gazeuse sauf l'hydrogène et l'acide carbonique. Une lessive de potasse et le noir de palladium absorbent complètement les gaz de fermentation.

L'opération du détrempage a pour but de tuer le ferment lactique, de chasser l'air de la masse et de transformer la fécule en empois. Le ferment butylique, le ferment butyrique et les bactéries du foin, dans le sens le plus étendu de cette dernière dénomination, survivent. Les spores du ferment butylique et de la bactérie butyrique en effet résistent pendant quelques secondes à une ébullition prudente. Comme ces spores donnent naissance à des bactéries anaérobies obligatoires, le développement a lieu d'abord dans la profondeur de la pâte. Les bactéries secrètent en cet endroit une grande quantité d'amylase [1]), ce qui liquéfie la fécule transformée en empois et la fait passer à l'état de maltose [2]).

On sait que les bactéries du foin sont très-résistantes à l'ébullition. Il se forme donc à la surface libre de la bouillie de farine une pellicule de bactéries du foin, qui d'ailleurs n'est pas nuisible à la fermentation butylique; elle empêche en effet le contact de l'air et favorise donc bien plutôt la fermentation qui s'opère en dessous d'elle.

Je me suis depuis cette année 1886 souvent occupé de ces remarquables phénomènes, et j'ai appris à avoir si bien dans la main les facteurs principaux qui déterminent l'expérience que peu à peu le nombre d'espèces de farine avec lesquelles elle a réussi s'est considérablement accru.

---

[1]) L'expression d'„amylase" est employée ici, à l'exemple des auteurs français, comme nom générique pour les diverses zymases qui décomposent l'amidon (action amylolytique). J'ai appris à connaître de plus près les espèces suivantes d'amylase: I la maltase et II la granulase d'orge (qui constituent ensemble la diastase du malt); III la ptyaline (et la diastase pancréatique); IV les autres granulases (comprenant les diastases du malt de maïs, butylique, du sarrasin, des Nyctaginées); V la glucase.

Les expressions granulase butylique, diastase butylique, amylase butylique, diastase granulobactérienne, qui se rencontreront dans la suite de ce travail et dans la littérature, s'expliquent d'elles-mêmes: elles s'appliquent toutes au même ferment amylolytique produit par le *Granulobacter*.

[2]) Il n'y a pas production de glucose.

C'est ainsi que j'ai obtenu encore, quoique exceptionnellement, de bonnes fermentations avec la farine de seigle de froment, d'épeautre et d'orge. La quantité d'alcool butylique récoltée est extraordinairement variable, et dépend chaque fois des espèces et variétés de bactéries en jeu. Le plus souvent on trouve dans de la farine de cette nature une si grande quantité de ferment butyrique qu'il détruit la bactérie butylique. Ce qui me donne à beaucoup près les meilleurs résultats, ce sont des espèces d'orge d'été nue (*Hordeum distichum nudum* et *H. vulgare himalayense*), cultivées dans un jardin à Delft [1]) et sur lesquelles le ferment butyrique semble faire entièrement ou presque entièrement défaut. Puis vient l'épeautre, puis le seigle et finalement le froment et l'orge ordinaires, sur lesquels le ferment butyrique semble être plus ou moins accumulé, dans l'ordre où je les cite. Même la farine de froment pure, telle qu'on la trouve dans le commerce, m'a donné quelques bons résultats.

Il n'est peut-être pas superflu d'examiner brièvement la question de l'origine du ferment butylique que l'on trouve sur les espèces de céréales nommées. Je ne suis cependant pas en mesure d'y répondre définitivement. Si le ferment tombe sur les épis sous forme de poussière, on se demandera d'où provient cette poussière? Le ferment butyrique d'autre part, le *Granulobacter saccharobutyricum*, est extraordinairement abondant dans le sol, et il semble donc tout donné d'admettre que le sol est également le milieu naturel primitif du ferment butylique. Mais pourquoi ce dernier se rencontre-t-il si souvent sur l'orge nue sans être mélangé au ferment butyrique, tandis que les variétés ordinaires d'orge, de seigle ou de froment portent toujours à la surface de leurs grains le *Gr. saccharobutyricum* en quantité telle que bien rarement on peut y provoquer des fermentations butyliques? Je ne puis résoudre cette question d'une manière certaine. Le

---

[1]) Mes observations s'appliquent à des matériaux récoltés en 1887, 88, 89, 90, 91 et 92.

Gr. saccharobutyricum peut-il, dans certaines circonstances inconnues, se transformer en *Gr. butylicum*? C'est ce que je ne puis décider. Cette métamorphose ne s'opère pas dans le laboratoire; mais on observe parfois qu'un échantillon bien conservé d'orge nue, qui peut donner immédiatement après la récolte la fermentation butylique, perd cette propriété en hiver et ne permet plus alors que le développement du seul *Gr. saccharobutyricum.* Je me suis donc demandé si le *Gr. butylicum* vit peut-être en parasite à l'intérieur des grains de blé et meurt facilement dans la farine? Mais il n'en est pas ainsi; les spores ne se trouvent sans le moindre doute qu'à la surface extérieure du fruit [1]). Il est donc encore obscur pourquoi le ferment butylique se développe de préférence dans les bouillies pâteuses d'orge nue.

Le riz, le maïs, le sarrasin, le caroubier (gousses du *Ceratonia siliqua*) et le sorgho ne m'ont jamais donné de fermentations butyliques abondantes. Toujours en effet ces matériaux entrent en fermentation butyrique. Le ferment butylique cependant n'y fait pas défaut, et c'est donc dans leurs propriétés chimiques qu'il faut chercher l'explication du phénomène. Je l'attribue à la présence de glucose, qui se trouve tout formé dans le caroubier, et se forme facilement aux dépens de la farine de riz, de maïs, de sarrasin et de sorgho, renfermant tous une grande quantité du ferment la glucase. Or le glucose passe facilement à l'état d'acide butyrique, mais bien plus difficilement à celui d'alcool butylique.

Pour que les expériences de fermentation butylique réus-

---

[1]) Des questions de cette nature sont bien plus faciles à résoudre qu'on ne le croit généralement. Il suffit de placer les grains, ou des portions de grains, enfermés dans de la gaze ou dans une autre enveloppe appropriée, au sein des milieux de fermentation ou des matérieux d'ensemencement. On recherche ensuite les bactéries dans des préparations microscopiques; jamais on ne trouvera ces organismes dans l'intérieur des tissus ou tout au moins dans des cellules closes. Le *Granulobacter* ne pénètre donc pas dans les cellules intactes.

sissent avec les farines de seigle, de froment, d'épeautre et d'orge, il faut que la température soit exactement maintenue à un certain degré constant, non seulement lors de la trempe, mais encore dans l'étuve d'incubation. Des oscillations de température de 5° C. à l'intérieur de celle-ci peuvent provoquer la formation d'acide butyrique, et faire manquer ainsi l'expérience. Cela doit sans nul doute tenir à ce que les spores du ferment butyrique se trouvent en très-grande quantité à la surface des grains de ces céréales, à côté des spores du ferment butylique, et que l'optimum de température pour la première bactérie est un peu plus bas que pour l'autre. De là une prépondérance très-rapide d'une espèce sur sa voisine. Quoiqu'il en soit, j'ai réussi, par la méthode à la gélatine, à isoler d'une pâte préparée de la manière indiquée les deux formes, ce qui m'autorise, me semble-t-il, à admettre leur existence à la surface des fruits de céréales.

Les bactéries dont il faudra tenir compte ici n'ont jamais été suffisamment distinguées entre elles. Elles ont jusqu'ici toutes été comprises sous les noms de *Bacillus Amylobacter* et de *Clostridium butyricum*. Je crois que le moment est venu de supprimer ces appellations collectives et de créer à la place quelques espèces nouvelles [1]). J'ai eu moi-même l'occasion, outre les deux espèces déjà citées et leurs diverses variétés, d'en distinguer encore une troisième, souvent rencontrée et en grande quantité, savoir le ferment butyrique du lactate de calcium. Toutes trois ont ceci de commun qu'elles ne se développent pas du tout quand il y a beaucoup d'oxygène en présence; et que si dans les milieux de fermentation il n'y a que des traces de ce gaz, il se produit des bâtonnets à motilité très énergique, qui se colorent en jaune par l'iode et donnent avec une vive effervescence de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

---

[1]) C'est ce qu'a déjà ébauché M. M. Gruber, en divisant le *Clostridium butyricum* (*Bacillus Amylobacter*) en trois espèces, qu'il décrit brièvement sous les chiffres I, II et III. *Centralbatt für Bacteriologie* Bd. I. p. 370, 1887.

L'anaérobiose est-elle complète, une certaine partie du corps de plusieurs bâtonnets se remplit de granulose, qui se colore en bleu par l'iode. Les bâtonnets augmentent en même temps considérablement de volume et se transforment en clostridiums. Je propose pour cette dernière raison de réunir dorénavant la totalité de ces formes sous le nom générique de *Granulobacter*.

Je crois devoir rapporter encore à ce genre une espèce aérobie (temporairement anaérobie), connue jusqu'ici sous le nom de *Bacillus Polymyxa*, et que j'ai également étudiée en détail. On aura alors comme suit un aperçu général des quatre formes que j'ai plus spécialement eues sous les yeux.

Granulobacter. Bactéries de fermentation anaérobies temporaires ou obligatoires [1]), qui si l'anaérobiose est complète se remplissent soit en partie soit en totalité de granulose et prennent alors la forme de clostridiums. S'il y a des traces d'oxygène en présence il se forme des bâtonnets à motilité très-vive, qui se colorent en jaune par l'iode. Des spores se forment dans les clostridiums, et peuvent résister pendant quelques secondes ou quelques minutes, dans les liquides de culture, à une température de 95—100° C. Cela permet de supprimer les bactéries étrangères. On trouve toujours, parmi les produits de fermentation, de l'acide carbonique et d'ordinaire aussi de l'hydrogène, tandis que le méthane fait complètement défaut.

Les quatre espèces principales sont les suivantes.

En premier lieu: le *Granulobacter butylicum* [2]).

C'est le ferment butylique de plusieurs variétés de farine de céréales. Il est très-abondant à la surface de l'orge nue, et donne aux dépens du maltose de l'alcool butylique, de l'hydrogène et de l'acide carbonique, mais pas d'acide butyrique.

---

[1]) Je renvoie pour l'explication de l'expression anaérobie temporaire au § 12.

[2]) Peut-être identique au *Bacillus Amylobacter* I de M. Gruber. (Voir le note de la page précédente).

Il est exclusivement anaérobie. Pendant la fermentation il y a production de beaucoup d'amylase, qui est un composé simple, et ne renferme pas non plus de glucase. Les spores sont grandes; les clostridiums épais et courts. Les colonies apparaissant dans l'extrait de malt gélatiné sont blanches, d'une consistance mucilagineuse épaisse et ne liquéfient pas (Pour les figures 6 et 7 v. pag. 35 et 39).

En deuxième lieu: le *Granulobacter saccharobutyricum* [1]).

C'est le vrai ferment butyrique du sucre. On le trouve toujours dans la farine et dans la terre des jardins; il est également très-commun dans le limon des fossés. C'est le ferment anaérobie de la fermentation butyrique ordinaire du glucose. La fermentation butyrique du maltose par le même organisme est plus difficile. Il produit, outre de l'acide butyrique de fermentation, de l'alcool butylique en quantité variable ainsi que de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Pendant la fermentation il y a formation d'amylase. Cette forme est très-voisine de l'espèce précédente, ce qui ne permet pas toujours de les distinguer au microscope. Les bâtonnets cependant prennent ici la prépondérance, de manière que dans l'ensemble l'analogie aux bacilles du foin est encore plus grande. Les clostridiums sont généralement plus minces que dans la première forme, et les spores plus petites; l'organe qui produit la granulose est également plus petit. Les colonies se développent plus lentement dans l'extrait de malt gélatiné, sont d'un moindre volume et ne deviennent pas si résistantes que chez le *G. butylicum*. Ne liquéfie pas la gélatine.

En troisième lieu: le *Granulobacter lactobutyricum* [2]).

C'est le ferment butyrique du lactate de calcium qu'il

---

[1]) Identique au *Bacillus butylicus* Fitz, *Ber. d. D. chem. Gesellsch.*, Jahrg. 15, pag. 867, 1882. A. de Bary en donne une bonne figure sous le nom de *Bacillus Amylobacter* dans ses Vorlesungen über Bacterien, 1re édit. pag. 79, 1885.

[2]) Pasteur. Etudes sur la bière, p. 282, 1876.

transforme, à l'état de clostridium anaérobie, en butyrate de calcium, hydrogène et acide carbonique avec quelques produits accessoires inconnus, mais pas de méthane (Fig. 1) Il perd très-facilement son pouvoir fermentatif et passe alors à l'état d'une bactérie en bâtonnet, qui ressemble au *Bacillus subtilis*, mais décompose énergiquement au début le lactate de calcium, avec formation de carbonate de calcium, sans acide butyrique. Cette forme aérobie liquéfie faiblement la gélatine, ne se métamorphose pas en les espèces précédentes et ne se développe pas dans leurs solutions nutritives. Les clostridiums sont ordinairement très-courts et épais; ils ne se meuvent que lentement; les spores qu'ils renferment sont petites, plus arrondies que chez le ferment butylique. La granulose prend par l'iode une teinte bleu violet et non bleu pur. La forme aérobie contient des spores disposées en chapelet; on n'y trouve pas de granulose et elle prend par l'iode une teinte jaunâtre. Le carbonate de calcium formé aux dépens du lactate se compose de grands sphérites très-intéressants (v. Fig. 1). Au bout de quelques transports successifs le développement cesse complètement en présence de l'air. La forme anaérobie ne donne également que quelques fermentations et meurt au bout de quelques transports, sans que l'on puisse dire pourquoi. On rencontre cette forme dans les fermentations butyriques spontanées du lactate de calcium.

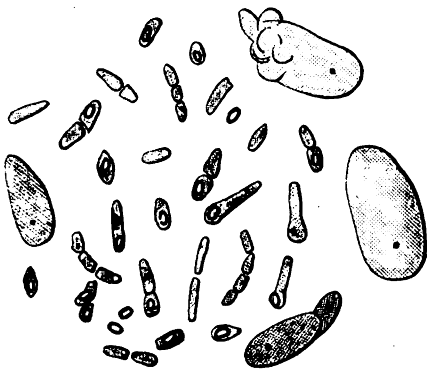


Fig. 1. (700) *Granulobacter lacto-butyricum*, avec sphérites de carbonate de chaux.

En quatrième lieu: le *Granulobacter Polymyxa* [1]):

[1]) Prazmowski, Entwickelung und Fermentwirkung einiger Bacterien, p. 37, Leipzig 1880.

Bactérie temporairement anaérobie, provoquant la fermentation de l'extrait de malt (Fig. 2). Elle se développe le mieux quand l'air a libre accès, mais ne fermente qu'en présence d'une quantité restreinte d'oxygène. La forme aérobie ne se compose que de bâtonnets mobiles, la forme de fermentation est représentée par des clostridiums renfermant peu de granulose et le plus souvent des spores Cet organisme produit un mucilage blanc volumineux. Il ne donne à la fermentation presque rien que de l'acide carbonique, une très-petite quantité d'hydrogène, de simples traces d'alcool butylique et pas d'acide butyrique. Il liquéfie lentement, mais complètement, la gélatine nutritive, et donne naissance à un peu de diastase. C'est un hôte constant des pâtes en fermentation butylique, et il doit donc sans nul doute se trouver normalement sur les grains de blé. Il est très-répandu dans le terreau de jardin. Il forme la transition des *Granulobacter* aux „bacilles du foin."

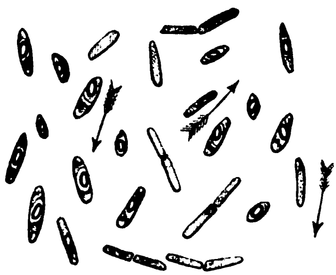


Fig. 2 (700) *Granulobacter Polymyxa.*

La série des Granulobactéries n'est pas épuisée par ces quatre espèces. J'ai rencontré au moins encore deux formes que je n'ai pas réussi jusqu'ici à cultiver; l'une provient de la fange de fossé, l'autre s'est rencontrée sur les grains de blé. Je crois également probable que le *Leptothrix buccalis* du dépôt dentaire doit être rapporté au genre *Granulobacter*.

Dans la poussière de céréales orientales se rencontrent du reste des espèces alliées au *Gr. Polymyxa*, espèces aérobies très-remarquables qui produisent des spores, forment des zooglées très-résistantes et renferment du glycogène au lieu de granulose.

Le *Granulobacter* trouvera, comme il a déjà été dit, sa place dans le système naturel futur à côté du groupe passablement étendu des bacilles du foin et de la pomme de terre.

Il se pourrait d'autre part que le *Granulobacter* soit, au point de vue systématique, allié à la bactérie de la putréfaction instestinale découverte par M. Bienstock, le *Bacillus putrificus coli*, et allié également aux autres bactéries sporogènes provoquant la putréfaction des matières albuminoïdes. Peut-être le *Granulobacter* représente-t-il le type le plus différentié du système bactérien.

Comme il a déjà été dit plus haut, le *Granulobacter butylicum* est une espèce qui comprend dans tous les cas un certain nombre de variétés très-proches parentes les unes des autres. Il en est de même du *Gr. saccharobutyricum*. L'existence de ces variétés, qui occupent souvent une position intermédiaire entre les deux espèces, rend beaucoup plus difficile l'étude de ces dernières, et aussi la description et l'explication des phénomènes provoqués par elles. Je me suis donc décidé à ne traiter dans ce travail que du ferment butylique qu'il y a moyen de caractériser nettement; et cela malgré que le *Gr. saccharobutyricum* soit plus généralement répandu, supplante facilement dans les moûts de farine de céréales le *Gr. butylicum*, et soit donc plus important au point de vue pratique. L'antagonisme entre les deux ferments repose avant tout sur la facilité avec laquelle le *Gr. saccharobutyricum* fabrique de l'acide butyrique aux dépens du glucose; cet acide est nuisible au ferment butylique. Les pâtes de maïs, de sorgho, de riz et de sarrasin, qui renferment du glucose, sont donc très-favorables au développement du *G. saccharobutyricum*, mais impropres au *G. butylicum*.

Le caroubier renferme également les spores des deux ferments. Les traités de chimie le recommandent cependant pour la fabrication de l'acide butyrique. L'explication de ce fait est donnée, comme nous l'avons vu, par la forte teneur en glucose, que le *Gr. saccharobutyricum* transforme en acide, ce qui arrête dans son développement le *G. butylicum*.

§ 2. Le levain butylique.

Dans l'industrie de la levûre, le moût qui devra fermenter est tantôt directement additionné de levûre de pain; c'est ce qu'on appelle en allemand „Hefeansatz". Ou bien, dans les fabriques les mieux montées, le moût est additionné de „Kunsthefe". On entend par là une pâte épaisse très-consistante de farine de seigle et de malt d'orge, qui après saccharification à la température d'action de la diastase, entre en fermentation lactique spontanée. On obtient ainsi le „Sauergut" ou „Hefegut" des Allemands qui, additionné de levûre, fournit après fermentation la „Kunsthefe." La levûre donne dans le „Sauergut" une fermentation absolument anaérobie et se débarrasse ainsi presque complètement des microbes entièrement ou à moitié aérobies [1]).

Le levain butylique dont je me sers pour provoquer la „fermentation principale" dans les moûts appropriés a un but analogue; seulement je n'ai pas besoin de la saccharification par le malt, puisque le ferment secrète lui-même de la diastase. Je ne dois pas non plus ajouter de bactéries butyliques, car celles-ci se rencontrent déjà sur les céréales tandis que la vraie levûre de pain y fait généralement défaut. Il faudrait donc à vrai dire, pour établir un parallèle exact, comparer le levain butylique à la pâte de malt de seigle devenue spontanément acide, c'est-à-dire au „Sauergut".

Pour me procurer le levain butylique, je fais bouillir vivement 50 à 100 cm^3. d'eau distillée, sur bain de sable, dans un verre long et étroit, et je continue l'ébullition jusqu'à ce que l'air dissous soit complètement chassé. J'ajoute ensuite peu à peu des cuillerées de la farine grossièrement moulue, non tamisée, d'orge nue, jusqu'à ce que la masse soit devenue

[1]) La „Kunsthefe" est issue sans aucun doute dans le cours des progrès industriels du „Sauerteig" (l'équivalent littéral du „levain" français) qui se distingue du „Sauergut" par ce qu'il renferme de la levûre, tandis que ce dernier n'en contient pas.

épaisse et que la cuiller puisse s'y tenir debout. Il ne faut pas cependant que la pâte soit trop consistante, sinon les bactéries butyliques doivent mettre plus de temps à se développer et à secréter de l'amylase avant d'avoir envahi suffisamment la masse et de mettre celle-ci toute entière en fermentation. On fait bien attention que, pendant toute l'expérience, l'ébullition soit très-modérée, de manière que les dernières portions de farine ne restent soumises que durant quelques secondes à une température de 100° C. On recouvre alors le vase d'une plaque de verre et on le porte immédiatement dans un thermostat à 35—37° C. Le refroidissement y a lieu d'une manière très-lente, et si l'on examine attentivement la culture au bout d'une douzaine d'heures, on trouvera déjà quelques bulles gazeuses en signe de fermentation commençante. Celle-ci peut déjà être vive au bout de 24 heures, et après 36 heures on commence à percevoir l'odeur un peu enivrante, mais nullement désagréable, de l'alcool butylique. Cette odeur s'accentue de plus en plus pendant quelques jours. Si l'on a eu la main heureuse dans le choix de l'échantillon de céréale, — et cela arrivera le plus souvent (mais pas toujours) avec de la farine fraîche d'orge nue, — souvent on obtient aussitôt une véritable fermentation pure. Les bacilles du foin peuvent être en effet complètement arrêtés dans leur développement ou même faire défaut. Certains échantillons très-rares donnent une bien plus grande latitude au point de vue du choix de la température. C'est ainsi qu'en 1887 j'ai récolté de l'*Hordeum distichum* tellement propre à la fermentation butylique que je n'eus qu'à en mélanger la farine à de l'eau à 60° C. pour obtenir une fermentation absolument pure [1]). Tous les échantillons des années suivantes ne me donnèrent vers 60° C.

---

[1]) Les bactéries butyliques sont capables de consommer des traces d'oxygène; dans l'expérience que je viens de décrire elles y sont cependant aidées par les bactéries du foin. Celles-ci se développent au début, mais ne tardent pas à disparaître.

que des fermentations acides, qui sont fatales à la bactérie butylique et l'arrêtent bientôt dans son développement. C'est pourquoi il faut dans les cas ordinaires opérer à la température d'ébullition, mortelle au moins pour les ferments lactiques.

Je n'ai pu expliquer autrement la manière particulière dont se comportent ces échantillons pour lesquels l'ébullition de la pâte est superflue, qu'en admettant qu'il s'y trouve une variété particulièrement vigoureuse de bactérie butylique [1]). J'y ai été conduit encore par les circonstances suivantes. Nous verrons que je dispose d'un procédé permettant de récolter les bactéries butyliques isolées. Je les sèche, les fragments étant alors conservés tels quels ou pulvérisés préalablement dans un mortier. C'est ce que j'ai souvent fait, sans me donner à cette occasion la moindre peine pour empêcher la dissémination de la poussière bactérienne dans l'air du laboratoire. Il s'est trouvé que cette poussière, flottant dans l'atmosphère, a pu infecter en 1887 des ballons fermés suivant le dispositif de Pasteur et remplis d'extrait de malt. Ces ballons avaient été ensemencés avec d'autres bactéries et étaient par la végétation de ces bactéries purgés d'air. L'infection avec les spores butyliques avait eu lieu lors de leur ouverture. Il s'y était opéré une fermentation butylique incomplète. J'ai encore observé une infection butylique spontanée extrêmement remarquable dans une masse de gélatine, de lévulose et d'amidon, que j'employais pour des expériences sur la production d'oxygène chez les chlorelles. La gélatine, ensemencée avec des *Chlorella* et des *Mycoderma* était enfermée entre deux plaques de verre, formant ainsi une chambre entièrement mise à l'abri de l'air par un lutage à la paraffine. L'infection butylique n'a pu être reproduite plus tard, même dans des expériences instituées spécialement dans ce but. Je

---

[1]) Il ne serait pas exact d'admettre que les ferments acides auraient fait défaut sur l'échantillon. Cette supposition n'est pas seulement très-improbable, elle est écartée par les expériences décrites ci-après.

possède encore des bactéries butyliques sèches provenant de l'année 1887 (voir § 8) et j'ai en mon pouvoir de les rendre actives et de les employer à des fermentations nouvelles. Mais leur extraordinaire énergie de croissance, leur virulence, si je puis m'exprimer ainsi, a disparu, et elles ne se comportent plus que comme les ferments butyliques spontanés ordinaires [1]). Des bactéries si exceptionnellement vigoureuses paraissent appartenir aux plus rares exceptions, et je répète mon observation antérieure que si des individus pareils font défaut, le levain butylique réclame une surveillance très-minutieuse de la température pour ne pas entrer en fermentation acide. C'est seulement quand le ferment butylique, dans son état plus faible, est uniquement accompagné, sur les céréales, des *Granulobacter Polymyxa* et *Bacillus subtilis* que toute température supérieure à 60° C. suffit, lors de la préparation de la levûre, pour assurer la culture pure du ferment butylique. Je déduis de la quantité d'acide volatil, retenu pendant la durée de l'expérience dans l'eau de condensation qui se dépose sur la plaque de verre, si un levain déterminé sera propre à des expériences de fermentation ultérieure, ou s'il y a à craindre une fermentation saccharobutyrique Moins la réaction de ce liquide est acide, plus l'on est certain d'avoir affaire à une petite quantité de ferment butyrique ou à une variété vigoureuse de la bactérie butylique. Si l'on remarque dans une semence butylique donnée, devenue impropre par fermentation acide, la présence de clostridiums butyliques en sporulation, on pourra, à condition qu'il n'y ait pas à la fois trop de spores du *Gr. saccharobutyricum*, tuer par une nouvelle ébullition de quelques secondes les bactéries acidifiantes, et régénérer ainsi à la fois le ferment butylique et la fermentation butylique normale.

---

[1]) Je conserve les bactéries butyliques dans de petits flacons à bouchon de verre dans une chambre toujours chauffée entre 15 et 25° C. L'expérience apprend que de gros morceaux de la masse bactérienne sèche restent plus longtemps vivants que les matériaux finement pulvérisés.

L'image microscopique du levain butylique diffère d'après les variétés de ferment qui s'y rencontrent. On trouve fig. 7 la manière dont se présente une bonne fermentation dans de la farine d'orge nue. Afin de ne pas rendre la figure moins claire, on n'y a dessiné que les bactéries, laissant de côté les fragments de farine. La préparation ayant servi à faire cette figure provenait du stade auquel l'oxygène est complètement consommé. Les clostridiums y jouent le rôle principal.

Il n'en est pas ainsi toutefois aux premiers débuts de la croissance, aussi longtemps qu'il y a encore des traces d'oxygène. On ne trouve à ce stade de début que la seule forme „à oxygène" du ferment butylique, qui possède l'aspect de bâtonnets (fig. 6), et demande beaucoup d'exercice pour être distinguée des bactéries butyriques et du foin. Cependant le ferment butylique présente déjà à cette époque quelque chose de caractéristique; les bâtonnets sont en effet plus courts et bien plus distinctement arrondis aux extrémités que chez le *G. saccharobutyricum* et le *Bacillus subtilis*.

Si la fermentation butylique a lieu dans les règles, les bâtonnets du stade initial sont bien vite remplacés par des clostridiums renfermant des spores. Le stade le plus élevé, caractérisé par cette forme, se fait attendre bien plus longtemps au contraire dans la fermentation butyrique. Plus les clostridiums sont courts et épais, plus la formation d'alcool butylique est abondante. Si les spores sont absolument rondes on se trouve en présence d'une forme affaiblie du ferment butylique.

§ 3. Le liquide de fermentation.

Le levain en fermentation butylique est bien trop mélangé de farine pour servir à une étude chimique plus détaillée du phénomène. Si l'on se rappelle toutefois que la nutrition de la bactérie butylique est très-analogue à celle de la levûre

alcoolique, on ne peut guère s'étonner que le moût provenant de la pâte de malt d'orge des fabriques de levûre [1]) fournisse un liquide extrêmement propre à la fermentation butylique. Il faut toutefois réduire le degré saccharométrique de ce liquide à 10 environ, car la fermentation est déjà nettement entravée à s° 12. Si nous comparons ici la fermentation butylique avec la fermentation alcoolique, il ne faut pas oublier que cette comparaison n'est applicable qu'aux conditions chimiques de la nutrition des ferments intéressés. Il existe sous d'autres rapports très-importants des antithèses très-prononcées entre les deux organismes. J'insisterai ici spécialement sur le fait que la levûre alcoolique ne peut fermenter sans air que pendant un temps très-court, parce que la réserve d'oxygène présente dans les cellules ne suffit qu'à la production de trente générations de cellules au plus et doit être renouvelée ensuite. La bactérie butylique au contraire est presque complètement anaérobie et cesse même de croître et de fermenter en présence d'oxygène en quantité un peu considérable.

Disons encore que l'optimum de température pour la fermentation alcoolique (des distilleries et fabriques de levûre) est d'environ 30° C.; tandis que pour la fermentation butylique il est situé à environ 37°. Les bactéries butyliques enfin sont très-sensibles aux acides, de manière que la fermentation qu'elles provoquent se trouve déjà arrêtée par 2 à 3 cm^3 d'acide normal par 100 cm^3 de liquide en fermentation. Le même liquide, additionné de 6 à 10 cm^3 d'acide lactique ou tartrique normal peut encore entrer en fermentation alcoolique et produire beaucoup de levûre [2]). Si les conditions sont

---

[1]) Ce brassin est sensiblement neutre et peut indiquer 20 degrés au saccharomètre. Il n'est pas employé tel quel pour l'industrie de la levûre, mais mélangé à du marc et dilué avec de la vinasse jusque s° 10.

[2]) J'ai observé, dans des conditions très-favorables au point de vue de la nutrition, dans des pâtes de malt épaisses, une fermentation alcoolique normale malgré une proportion de 25 cm^3 d'acide lactique normal par 100 cm^3 de pâte! Il y avait eu en même temps deux ou trois divisions

donc bonnes d'ailleurs, le ferment butylique peut encore supporter tout au plus 1 à 2 cm^3 d'acide normal par 100 cm^3. Il est donc important pour la fermentation butylique de neutraliser le môut, si l'on s'aperçoit que lors de sa préparation il y avait eu une légère fermentation lactique. Or, cela arrive fréquemment dans les expériences en grand, car le moût non houblonné s'acidifie avec une facilité extrême J'ai d'abord opéré la neutralisation à l'aide d'un excès de craie, ajouté déjà lors de l'ébullition. Mais depuis que je sais que le *Granulobacter butylicum* ne donne pas d'acide butyrique avec le maltose, et de faibles traces seulement d'autres acides, qui ne nuisent pas à la fermentation, je ne neutralise d'abord qu'à l'aide d'un peu de carbonate de sodium ou même je le néglige absolument. Tandis que, comme je viens de le dire, le *Granulobacter butylicum* ne donne pas d'acide avec le maltose, il se pourrait que cela eût lieu dans certaines circonstances avec le glucose, et à divers degrés d'intensité. Les variétés les plus vigoureuses de la bactérie butylique pourraient en effet fabriquer simplement de l'alcool butylique et pas d'acide; les plus délicates au contraire, outre de l'alcool, une petite quantité d'acide butyrique. Les dernières forment ainsi la transition au *Gr. saccharobutyricum*, dont on ne peut d'ailleurs les distinguer toujours avec pleine certitude à d'autres points de vue. Il faut dans ces conditions avoir recours de préférence à la neutralisation au moyen de craie.

Quant au *Granulobacter saccharobutyricum* lui-même, cette bactérie fabrique, aux dépens du glucose, outre une petite quantité d'alcool butylique, beaucoup d'acide butyrique, et même elle en donne aux dépens du maltose. L'acide produit nuit à la formation des zooglées, tandis que la production de

---

cellulaires; la chaleur de fermentation produite était normale et le rendement d'alcool également normal. Du moment toutefois que les moûts renferment peu de marc, 12 cm^3 d'acide lactique normal sont déjà très-nuisibles au développement des cellules de levûre.

gaz demeure très-intense. Si le liquide de fermentation renferme beaucoup de glucose, la marche normale de la fermentation change complètement du moment que le *Gr. saccharobutyricum* se trouve accompagné du *Gr. butylicum*. C'est ce que les circonstances que je viens de signaler permettent d'attendre et ce que je désire mettre une fois de plus en relief. Je me propose en conséquence de traiter simplement des liquides pauvres en glucose, tels qu'on les fabrique artificiellement dans l'opération industrielle du détrempage. Je supposerai toujours que les matériaux d'ensemencement nous soient fournis par le *Gr. butylicum* pur ou tout au moins infecté d'une manière insignifiante par le ferment butyrique.

§ 4. Culture pure du ferment butylique en gélatine nutritive. Méthode d'expérience.

Il est nécessaire, pour obtenir une culture pure du ferment butylique dans de la gélatine nutritive appropriée, d'opérer complètement à l'abri de l'air. Même la forme aérobie du ferment, que nous apprendrons à connaître plus tard de plus près, se développe à de si faibles tensions d'oxygène que les méthodes chimiques de dosage de cet élément sont insuffisantes pour en démontrer la présence [1]). Seul le procédé

[1]) La présence d'oxygène dans un milieu riche en substances organiques, comme le moût, peut se déceler, surtout quand il s'agit de déterminations quantitatives, au moyen de deux procédés. C'est d'abord le procédé de M. Schützenberger au moyen d'hydrosulfite, avec l'indigosulfate de sodium comme indicateur (Schützenberger. Les fermentations, 4e édit. p. 92, 1884); c'est ensuite le procédé des bactéries lumineuses. Faut-il doser quantitativement l'oxygène dans de l'eau potable ou en général dans des liquides pauvres en substances organiques, on se servira de préférence, à cause de leur simplicité, de la méthode iodométrique de Winkler (*Ber. d. D. chem. Ges.*, Jahrg. 21, p. 2843, 1888) ou de la méthode au permanganate modifiée par M. A. Lévy (*Ann. de l'Observ. municipal de Montsouris*, 1892–93, p. 233).

des bactéries lumineuses me permit de déceler encore dans les liquides dont il s'agit la présence d'oxygène, de manière que l'expérience physiologique surpasse encore ici, comme dans tant d'autres cas, en précision, et jusqu'à un certain point en simplicité, l'expérience chimique [1]).

Comme un moût de concentration moyenne fournit le milieu nutritif le mieux approprié au ferment butylique, il faudra préparer un moût gélatiné absolument exempt d'oxygène, et mettre la culture ensemencée à l'abri de l'air. J'ai essayé la plupart des méthodes, recommandées pour la confection de cultures anaérobies pures [2]), et j'ai moi-même imaginé quelques dispositifs spéciaux pour isoler le ferment butylique. Le temps réclamé par les expériences n'est pas très-différent pour les diverses méthodes. Il en est bien ainsi au contraire de la facilité avec laquelle les colonies peuvent être recueillies et employées aux recherches soit microscopiques soit d'autre nature. J'ai cru important de cultiver les colonies butyliques sur plaque de gélatine, que l'on peut examiner avec la même facilité que dans les procédés sur plaque ordinaires. On peut ainsi suivre un colonie dans sa croissance plusieurs jours de suite, et lui emprunter des matériaux de recherches. Ce but a été le plus facilement atteint de la manière suivante.

On commence par rendre complètement exempts d'oxygène, dans un petit ballon, 25 cm³ environ de moût gélatiné. Le bouchon d'ouate est traversé par un petit tube de verre permettant, pendant le refroidissement de la gélatine, et avant

---

[1]) Un bon liquide phosphorescent, séparé de l'air par du mercure, réagit avec une sensibilité remarquable envers des traces d'oxygène. Il suffit que l'oeil soit rendu assez sensible à la suite d'un séjour prolongé dans l'obscurité.

[2]) On en a recommandé un grand nombre dans ces dernières années. Il est surprenant que plusieurs auteurs décrivent le procédé, mais négligent d'indiquer les bactéries qu'ils ont réussi à isoler ou à cultiver.

l'ensemencement, d'introduire de l'acide carbonique dans le ballon. Si l'on possède, comme d'habitude, des matériaux d'ensemencement renfermant des spores, un bon levain butylique par exemple, ou une fermentation mûre, l'inoculation peut se faire vers 60° à 90° C. Les ferments lactiques, s'il y en a, et les bactéries des fermentations ordinaires [1]) sont tuées à cette température. Une fois la culture ensemencée, on la refroidit jusqu'à la température de solidification dans un courant d'acide carbonique; puis on la transvase rapidement dans un cristallisoir ou une capsule de verre, où le refroidissement doit s'opérer dans un fort courant d'acide carbonique. Il suffit à cet effet que l'on introduise le gaz sous le couvercle légèrement soulevé. La capsule aura naturellement été préalablement complètement stérilisée à une température de 125° C.

Du moment que la couche s'est solidifiée, on place la capsule, le couvercle en bas, dans un exsiccateur de Hempel. Celui-ci est en rapport, à l'aide d'un robinet à trois voies, avec une trompe à eau et un appareil dégageant de l'hydrogène; on fait le vide, remplit avec de l'hydrogène, fait le vide de nouveau, etc. Comme il n'est pas possible d'enlever par ce procédé les dernières traces d'oxygène, on a mis au préalable dans la gouttière circulaire de l'exsiccateur une substance quelconque absorbant cet élément. J'ai pris soit une solution concentrée de l'hydrosulfite ($SO_2\ Na_2$) de M. Schützenberger [2]), soit quelque autre corps facilement oxydable: p. ex. du pyrogallol alcalin, de l'hydroxyde de fer ou de manganèse fraîchement précipité, du sulfate de fer précipité avec du ferrocyanure de potassium. On introduit ces substances sous forme de pâte épaisse dans la gouttière de l'exsiccateur.

---

[1]) C'est-à-dire les formes si nombreuses appartenant au *Bacillus lactis aërogenes* ou au *B. coli commune* d'Escherich, dont les individus se rencontrent parfois en quantité surprenante sur les céréales.

[2]) On peut se procurer ce sel chez M. Schuchardt à Görlitz. La substance est d'ailleurs facile à se préparer soi-même.

J'ai encore employé avec succès du phosphore en cylindres. Il ne m'a toutefois pas été possible d'empêcher complètement dans ce cas la formation de vapeurs d'acide phosphorique, ce qui était nuisible au développement du ferment.

Mais la respiration de certains microbes s'est montrée encore mieux appropriée que ces divers moyens chimiques à réaliser notre désidératum. Pour en faire usage, je procède comme suit.

Au lieu de remplir la gouttière de l'exsiccateur d'un des liquides mentionnés ci-dessus, j'y introduis du malt gélatiné mélangé de glucose et additionné d'une forte proportion de fleur de bière (*Saccharomyces Mycoderma*) en culture pure [1]. Ce champignon absorbe avec avidité les dernières traces d'oxygène, et se développe également un peu par voie anaérobie aux dépens du glucose, en produisant de l'acide carbonique et de l'alcool. Une légère quantité de gaz tâche de s'échapper de l'exsiccateur, et j'obtiens ainsi une atmosphère absolument privée d'oxygène, et restant telle dans la suite.

Des moisissures ou d'autres agents d'infection aérobies ne sont pas beaucoup à craindre dans ces expériences, car ils ne se développent pas du tout si les expériences sont bien faites. Il est cependant toujours à recommander d'empêcher ces infections, afin de pouvoir sans danger conserver es capsules dans la suite, quand les colonies sont complètement développées, sous un simple couvercle de verre, par conséquent en présence de l'oxygène.

Si l'on porte l'appareil ensemencé et privé d'air dans une étuve à 20° C., on voit, au bout de cinq à six jours (le temps varie d'après que l'ébullition a plus ou moins complètement chassé l'oxygène de la gélatine), les colonies apparaître sous forme de petites sphères mucilagineuses blanches qui ne liquéfient pas le substratum.

---

[1]) La levûre alcoolique et différentes espèces de bactéries ont été également employées avec succès.

L'acide carbonique et l'hydrogène de fermentation, qui prennent en même temps naissance, s'accumulent jusqu'à saturation dans la couche de gélatine et y produisent, dans le voisinage des colonies, les bulles gazeuses lenticulaires bien connues.

Les colonies sont de deux sortes Elles peuvent être formées soit de bâtonnets ou de filaments sans spores (fig. 6), soit de clostridiums et de bâtonnets renfermant de la granulose et des spores (fig. 7, 8).

La différence entre les deux formes est très-grande, mais on trouve toutes les transitions possibles, et si l'on examine de plus près les conditions de leur apparition, on voit que les clostridiums prennent naissance à l'abri absolu de l'oxygène, les bâtonnets quand il y a des traces de cet élément en présence.

Dans un extrait gélatiné convenable, et quand l'absence d'oxygène est complète, les colonies deviennent très-grandes, et donnent facilement des sphérules de 5 mm. de diamètre. On peut les retirer d'un seul coup, à l'aide du fil de platine, de leur substratum, et elles se montrent alors sous la forme de zooglées mucilagineuses, formées de clostridiums ou de bâtonnets mobiles ou en repos, renfermant ou non des spores. Les clostridiums et les bâtonnets varient d'ailleurs considérablement entre eux. Les colonies qui ne sont formées que de bâtonnets se colorent en jaune par une solution d'iode; celles formées de clostidriums se colorent en bleu violet, même en noir. Pour observer une réaction bien nette il est à recommander de laisser séjourner quelque temps les objets dans une capsule de porcelaine renfermant la solution d'iode. L'iode en effet ne pénètre que lentement dans les zooglées. On examinera les préparations sur un fond blanc.

Si l'élimination de l'oxygène n'a pas été complète, mais suffisante cependant pour que la croissance fût possible, il se forme, comme je l'ai dit, des colonies simplement constituées par des bâtonnets ou des filaments, qu'il faut donc considérer comme la forme „à oxygène" du ferment butylique. Ces organismes se colorent en jaune par l'iode et donnent ab-

solument l'impression d'une autre espèce de bactéries. Comme nous rencontrerons de nouveau la même forme plus loin, à propos de la „fermentation principale", nous pouvons la passer provisoirement sous silence.

Je ferai remarquer que l'addition d'un peu d'empois d'amidon ou d'amidon soluble au moût gélatiné permet de démontrer directement et d'une manière extrêmement caractéristique la formation de l'amylase butylique. Autour de chaque colonie en effet prend naissance une aire de diffusion [1]), dans laquelle la diastase a détruit l'amidon, de manière que l'iode ne peut plus y faire apparaître la teinte caractéristique. Si donc on verse une solution d'iode sur une plaque de moût gélatiné renfermant des colonies du ferment butylique, les champs de diffusion de l'amylase tout autour des colonies ne se colorent pas, tandis que la gélatine amidonnée prend une teinte noir bleuâtre. Sauf les embryons de Graminées, qui occupent le premier rang au point de vue de la production de fortes quantités d'amylase, je ne connais jusqu'ici pas d'organismes qui puissent se mesurer aux colonies du ferment butylique à l'égard de l'intensite de cette excrétion. Je ne pus observer de différence sensible entre les clostridiums et la forme aérobie dans la quantité d'amylase produite.

Il va de soi qu'une culture anaérobie du ferment peut être faite encore de bien d'autres manières. Des chambres de verre tout à fait remplies par exemple sont très-simples et très-pratiques; on pourra en employer qui se composent d'un anneau de verre fermé des deux côtés par une plaque de verre poli. Il faut cependant tenir compte de la couche d'air adhérant aux plaques et prendre en conséquence un épais anneau, c'est-à-dire qu'on opérera avec une plaque de gélatine large et épaisse, mesurant par exemple 50 cm^3 sur 3 mm. d'épais-

[1]) On trouve souvent rapporté que „la diastase" n'est pas diffusible. C'est une erreur; les différentes formes d'amylase diffusent avec la même vitesse environ que les peptones, et traversent avec facilité les membranes organiques.

seur. Il faut aussi que les plaques de verre soient serrées au moyen de vis sur l'anneau, sinon l'air a encore accès. Ce qui rend cette disposition imparfaite, c'est que si l'on ouvre la chambre, au moment où les colonies doivent être examinées, la gélatine reste adhérer en partie au couvercle. Quand on remet celui-ci en place, des bulles d'air et le plus souvent aussi des spores de moisissures ont eu le temps de pénétrer, et l'expérience doit donc prendre fin quand la chambre humide a été une fois ouverte.

Ces désagréments s'attachent encore au procédé généralement connu et d'ailleurs excellent de Liborius [1]). On cultive d'après cette méthode en gélatine nutritive, que l'on stérilise simplement dans des éprouvettes, qu'on rend ensuite exempte d'oxygène par l'ébullition [2]), qu'on ensemence et qu'on laisse se solidifier. Dans les couches profondes du tube, où l'oxygène ne peut pénétrer, se forment les colonies, auxquelles on se fraie accès au moyen d'un trait de lime dans la paroi du tube. Les cultures butyliques, préparées par ce procédé en moût gélatiné, montrent une couche superficielle de deux à trois centimètres d'épaisseur, dans laquelle, par suite de la présence d'oxygène, des colonies ne peuvent prendre naissance. Au-dessous de cette couche le développement est régulier. Les colonies supérieures, que l'oxygène atteint au bout d'une couple de jours en se diffusant dans la gélatine, continuent cependant de croître; si bien que même après plusieurs semaines on ne trouve aucune différence de volume entre les colonies voisines de la surface et celles situées dans les profondeurs du tube. Ces colonies sont toutefois constituées à la périphérie par la forme dite „à oxygène" (fig. 6); au centre se rencontre la forme en clostridium du ferment (fig. 8).

---

[1]) *Zeitschr. f. Hygiene*, Bd. I, p. 161, 1886.

[2]) Il n'est pas nécessaire de faire passer de l'hydrogène dans la gélatine. Cette opération est même à déconseiller à cause de la production d'écume.

Si je ne puis recommander en première ligne la méthode de Liborius pour la culture pure, je ne puis cependant négliger de faire ressortir à ce propos l'importance de ce procédé à d'autres points de vue. Voici ce que j'en dirai.

Si l'expérience a été bien faite, la longue colonne de gélatine dans l'éprouvette, que l'on vient de fermer par un tampon d'ouate, présente de haut en bas tous les degrés de saturation par l'oxygène. Un simple coup d'oeil suffit donc, avec une culture quelconque de microbes, pourvu que l'on ait distribué ceux-ci d'une manière suffisamment serrée dans la gélatine, pour reconnaître si l'on a affaire à l'anaérobiose facultative ou obligatoire. On pourra même, si la nutrition peut s'opérer dans des conditions favorables, reconnaître l'anaérobiose temporaire, généralement moins apparente, (comme p. ex. chez la levûre alcoolique) et la distinguer nettement de l'anaérobiose facultative.

La gélatine a-t-elle été additionnée d'un peu d'hydrosulfite de sodium et d'indigosulfate de sodium, ce qui donne de l'indigo blanc, on reconnaîtra à la production, de haut en bas, de bleu d'indigo, jusqu'à quel niveau l'oxygène a pénétré dans la masse. La culture du ferment butylique permettra d'observer que les premières colonies n'apparaissent que dans les régions où l'on trouve de l'indigo blanc Il faut dans cette expérience que l'éprouvette soit conservée dans l'obscurité, sinon le bleu d'indigo s'oxyde à la lumière et se décolore. L'oxygène ne le modifie pas au contraire à l'obscurité.

Un deuxième usage remarquable et général de cette méthode, — mais qui n'est également applicable que si l'ensemencement est suffisamment dense, — consiste à reconnaître la présence de la fonction fermentative. Comme celle-ci est toujours accompagnée de la production de gaz, et que la gélatine ne laisse pas échapper le gaz formé, on voit à la présence de bulles gazeuses que la fonction fermentative existe. Le ferment butylique surtout montre de cette manière combien la production de gaz dans le moût gélatiné est intense. C'est par cette

méthode que l'on peut facilement s'informer si un sucre ou un hydrate de carbone en général, est fermentescible ou non [1]).

Il y a encore un troisième point de vue auquel ce procédé peut rendre de grands services, savoir la détermination du pouvoir réducteur. On ajoute à cet effet à la gélatine une matière colorante quelconque. donnant par réduction un chromogène incolore. On emploiera par exemple le tournesol ou le bleu Coupier, mais on obtiendra de beaucoup les meilleurs résultats par l'indigosulfate de sodium. Le ferment butylique développe dans ces expériences un pouvoir réducteur tout particulièrement intense.

On voit donc que le procédé de Liborius présente maints avantages, sinon pour la culture pure, au moins sous d'autres rapports importants.

Mais revenons aux colonies du ferment butylique, obtenues par culture pure.

J'ai infecté au moyen de celles-ci une série de mes ballons, et obtenu de cette manière les fermentations les plus belles et les plus productives, sans trace d'acide butyrique. Les phénomènes qui s'observèrent à ce propos montrèrent que „l'état" des colonies a incontestablement une certaine influence sur les métamorphoses des bactéries pendant la fermentation, ainsi que sur la nature des produits formés. J'entends par „l'état" la ressemblance plus ou moins grande des colonies à la forme soit „à oxygène" soit clostridique. Si l'on part de la première dans l'inoculation, cette forme se maintient extrêmement longtemps dans le cours de la fermentation principale, et le rendement en alcool butylique devient simultanément plus faible. C'est précisément l'inverse qui s'observe avec le clostridium. Le caractère de clostridium est un caractère en même temps morphologique et physiologique, provoqué par les circonstances extérieures, et consistant en une accumulation de réserve

[1]) C'est ainsi que je trouvai que la glycérine, la mannite, le saccharose et la dextrine sont fermentescibles, avec production d'alcool butylique, d'hydrogène et d'acide carbonique.

d'oxygène. Ce caractère possède un certain degré d'hérédité.

Le résultat principal de l'étude des cultures pures a d'ailleurs été la pleine conviction que j'ai obtenue de pouvoir réaliser avec mes levains butyliques d'orge nue ce que donnent les ensemencements à l'aide des colonies butyliques. Les manipulation de cultures pures m'ont fourni de plus une série d'autres bactéries remarquables, capables de vivre dans les liquides de fermentation butylique et soit indifférentes soit nuisibles pour les organismes de cette fermentation. Sauf les „bacilles du foin", tous ces organismes peuvent, par l'application d'une haute température, être séparés de la bactérie butylique, car ils ne produisent pas de spores, ou des spores qui succombent déjà à 90°—95° C.

Je signalerai encore que si les cultures pures et leur usage ne m'ont à vrai dire appris rien de nouveau au sujet de la fermentation, seules elles ont développé en moi ce sentiment de satisfaction scientifique, nécessaire pour que l'on puisse considérer une étude comme terminée. Il y a d'ailleurs un point qui, sans les cultures pures, serait resté pour mes lecteurs sujet au doute, c'est le fait que la forme „à oxygène" appartient bien réellement au ferment butylique. Une seule culture sur gélatine, opérée avec succès, montre de la manière la plus complète, par un simple examen microscopique, les relations qui existent entre les colonies à clostridiums et les colonies de bâtonnets ou de filaments. Si je n'avais pas étudié d'une manière complète et souvent employé les cultures pures, je n'aurais pas été personnellement moins convaincu de leur parenté réciproque, mais je me serais peut-être alors heurté à des contradictions, à présent exclues.

§ 5. Le ballon à fermentation butylique et la fermentation principale.

Il faut en premier lieu que le ballon soit disposé de manière que l'air puisse être complètement évacué et que l'infection s'opère en conséquence à l'abri complet de l'oxygène. Le

gaz formé doit pouvoir se récolter sans peine, et le contenu être constamment soumis à l'examen microscopique, toujours sans que l'air ait accès.

Pour atteindre ce but assez compliqué, j'ai fait souffler plusieurs modèles de ballon; mais finalement je me suis arrêté à un dispositif très simple, que je puis spécialement recommander aux chimistes et physiologistes qui auraient l'intention de répéter mes expériences.

S'il s'agit, comme dans le cas présent, d'anaérobiose presque complète, il est désirable de ne pas opérer sur de trop petites quantités des liquides en fermentation. Tous les organismes anaérobies des sucres qui me sont connus ont il est vrai le pouvoir de consommer par leur propre activité vitale les dernières traces d'oxygène; [1]) mais les expériences donnent les meilleurs résultats quand on limite autant que possible ce minimum inévitable. J'opère en conséquence avec des ballons d'une contenance d'un litre à col très-étroit et allongé. La fermentation butylique ici décrite peut parfaitement être étudiée indépendamment de la méthode à la gélatine, et les chimistes aussi la répéteront donc sans difficulté. J'ai cru en conséquence désirable de décrire non seulement le ballon à employer, mais de figurer la disposition entière servant à la fermentation butylique. C'est ce qu'on trouvera fig. 3.

On voit, dans cette figure, le ballon (*g*), placé dans un thermostat peu compliqué, composé d'un manchon à eau en cuivre rouge (*w*), enveloppé à son tour d'un manchon à air en fer blanc (*l*). Il y a de plus autour de tout l'ensemble un deuxième manchon à air, mais mobile et non représenté dans la figure. J'ai employé comme couvercle une plaque de bois (*x*) formée de deux moitiés, et disposée de telle manière (fig. 3 *B*) que les bouchons servant à fixer en place le thermorégulateur (*r'*) et le thermomètre (*t*), ainsi que le col du ballon

[1]) L'anaérobiose absolue semble seulement se trouver chez quelques ferments des matières albuminoïdes.

de fermentation, soient maintenus dans des ouvertures semicirculaires [1]).

Le ballon (*g*) repose dans le thermostat sur un anneau de carton (*p*). Le col s'ouvre latéralement dans le ballon, ou présente pour parler plus exactement, une ouverture qui lui permet de déboucher à l'extérieur vers la périphérie du thermostat. Le couvercle de bois reste ainsi entièrement libre et peut servir à recevoir la cuvette à eau (*y*) et le support de la burette à gaz (*r*).

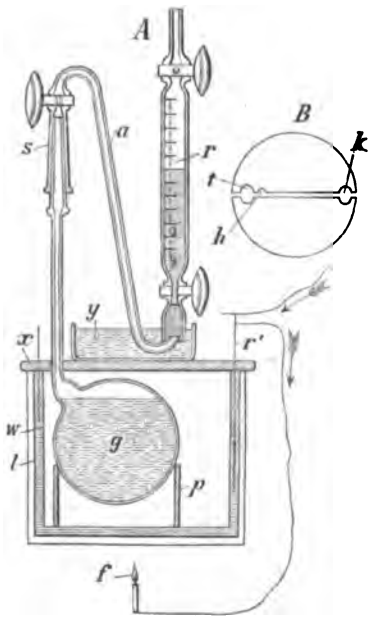


Fig. 3. Disposition des appareils pour la fermentation principale.
A. Ballon de fermentation dans le thermostat.
g. Liquide en fermentation.
p. anneau de carton.
h. col du ballon.
a. tube abducteur des gaz.
y. cuvette a eau.
r. récipient à gaz.
s. col rodé.
t. thermomètre.
f. bec.
w. cuvette d'eau du thermostat.
c. enveloppe d'air.
x. couvercle de bois.
r'. thermorégulateur.
B. Le couvercle de bois, divisé en deux moitiés.
k. orifice pour le thermorégulateur.
t. orifice pour le thermomètre.
h. orifice pour le col du ballon.

Le tube abducteur du gaz (*a*), est rodé à son embouchure et s'adapte au col du ballon. Il peut être fermé au moyen

[1]) Le thermostat ici figuré provient de feu A. Fitz. Tous les appareils de son laboratoire privé à Strasbourg et sa belle collection de sels cristallisés d'acides organiques, sont passés, à sa mort en 1885, à la fabrique néerlandaise de levûre à Delft.

d'un robinet de verre [1]). Il y a, lors de la fermentation butylique, à cause de la formation de zooglée, passage constant d'un mucilage bactérien, entraîné par les gaz, dans la cuvette d'eau (*y*). On se trouve donc en mesure de recueillir toujours, à l'aide du porte-objets, des matériaux pour l'examen microscopique. Il suffit pour cela de séparer le tube abducteur du col rodé du ballon de fermentation. Mais il est souvent désirable d'examiner de temps en temps le liquide lui même, soit par voie chimique, soit au microscope. On voit que le dispositif employé facilite beaucoup un examen de cette nature. Il suffit à cet effet d'incliner légèrement le ballon. Le liquide ferme l'accès du col, et le gaz est obligé de s'accumuler dans l'espace qui surmonte le moût en fermentation. Au lieu de la zooglée et de gaz, c'est le liquide lui-même qui se trouve en ce moment refoulé. On peut alors, soit en mouiller une lame porte-objet à l'embouchure même du col, soit le laisser entrer dans le tube abducteur et le récolter en telle quantité que l'on jugera désirable. Si l'on veut alors de nouveau récolter les gaz de fermentation, on n'aura qu'à replacer le ballon dans sa position primitive. Il ne sera pas inutile de faire remarquer que la forme du col, telle qu'elle a été choisie, permet de tourner le tube abducteur dans toutes les directions, sans que celui-ci cesse de se trouver à la même distance verticale du couvercle. On remarquera en manipulant l'appareil combien cette disposition est commode pour la récolte du gaz.

Le récipient (*r*) se compose de trois parties, séparées par deux robinets, savoir d'une cloche pour la récolte du gaz, d'un réservoir calibré et du tube abducteur permettant de conduire le gaz dans la burette d'analyse. Le tube abducteur

[1]) J'ai fait construire également des ballons soudés en une seule pièce au tube abducteur; mais j'ai trouvé cette disposition fautive. Il est également peu pratique, comme je l'ai essayé, de placer le robinet sur le trajet du col du ballon, et non sur celui du tube abducteur. J'ai employè encore plusieurs systèmes de robinets à trois voies, mais je ne puis cependant en recommander l'usage.

doit être, il est vrai, étroit pour se laisser recouvrir sans peine d'un tube de caoutchouc, mais cependant suffisamment large pour qu'on puisse facilement le remplir d'eau, au moyen d'une pissette, sans rencontrer de résistance capillaire. D'autres détails de moindre importance se déduiront de la figure.

Le remplissage du ballon au moyen d'un liquide de fermentation absolument privé d'air réclame une attention toute spéciale. La fig. 4 montre comment on s'y prendra du préférence.

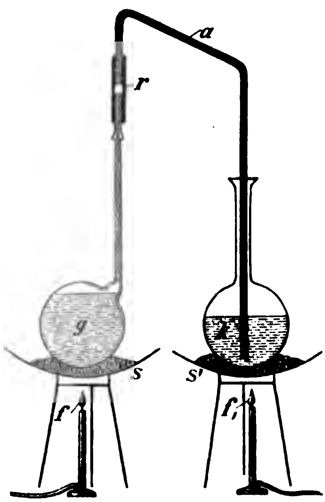


Fig. 4. Remplissage du ballon à l'abri de l'air.
g. Ballon de fermentation.
r. tube de caoutchouc.
a. tube de communication.
k. ballon d'ébullition.
s, *s'*. Bains de sable.
f, *f'*. becs.

Deux bains de sable (*s*, *s'*) sont placés l'un à côté de l'autre. Ils supportent respectivement le ballon de fermentation (*g*) et un ballon à ébullition ordinaire (*k*), maintenus l'un et l'autre en ébullition vive au moyen de becs de Bunsen (*f*, *f'*). Un tube de verre (*a*), réuni au ballon de fermentation au moyen d'un tube de caoutchouc (*r*), permet le passage de l'écume dans le ballon (*k*). Si toutefois celui-ci se remplit trop, on soulève un instant le ballon de fermenmentation au-dessus du bain de sable, et l'on refroidit en soufflant dessus l'espace qui surmonte le liquide. La vapeur d'eau se condense; le liquide bouillant passe instantanément de *k* dans *g*, et remplit de nouveau ce ballon. Du moment que l'on considère l'oxygène comme complètement éliminé, on délivre le tube (*r*) du tube de caoutchouc; on ferme celui-ci au moyen d'un fragment de baguette de verre, tandis que l'ébullition est

encore vive et qu'un jet de vapeur sort du ballon. Celui-ci est alors enlevé du bain de sable et mis à refroidir. Il est évident qu'un vide se forme en même temps que le tube de caoutchouc se contracte complètement et se bouche. Cette fermeture est tellement hermétique que dans un ballon préparé en juillet le vide s'est encore trouvé conservé en octobre, et que j'ai pu y développer la fermentation butylique.

L'infection au moyen du levain butylique ou de bactéries butyliques desséchées ou de colonies des mêmes organismes doit encore avoir lieu avec quelque prudence. On trouve fig. 3 la manière dont on opérera avec le plus de succès.

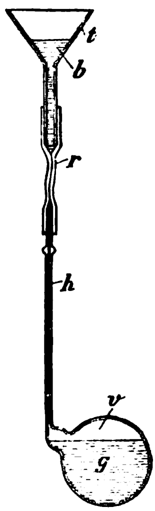


Fig. 5. Infection du ballon à l'abri de l'air.
g. Liquide de fermentation.
v. Vide.
h. Col.
r. Tube de caoutchouc.
t. Entonnoir de verre.
b. Levain butylique.

Après qu'on aura éliminé l'oxygène de la solution et refroidi celle-ci à la température de fermentation, on maintiendra fermé avec les doigts le tube de caoutchouc (*r*), d'ailleurs déjà comprimé par la pression atmosphérique ; on enlève alors le bout de baguette de verre et l'on glisse à la place un entonnoir stérilisé (*t*) dans l'extrémité supérieure du tube. Si l'on se propose d'ensemencer à l'aide de levain butylique, on versera celui-ci dans l'entonnoir de manière que l'air puisse s'échapper par la partie supérieure du tube de caoutchouc. On diminue alors, à l'aide des doigts, la pression de telle manière qu'un peu du levain puisse pénétrer de l'entonnoir dans le ballon ; puis on ferme de nouveau complètement par une pression nouvelle l'accès de l'air, on éloigne l'entonnoir et l'on enfonce le bouchon de verre dans la partie supérieure du tube de caoutchouc. Si l'on veut ensemencer au moyen de bactéries sèches, de colonies bactériennes, ou d'autres matériaux

quelconques, on remplit l'entonnoir d'un peu d'eau stérilisée et bouillie, tenant en suspension la matière destinée à l'ensemencement, et l'on opère d'ailleurs comme ci-dessus. On porte le ballon dans le thermostat, et quand la production d'écume et de gaz deviennent si intenses que le bouchon de verre est presque expulsé, on enlève vitement le tube de caoutchouc et l'on adapte le tube abducteur au col rodé du ballon. Si la quantité de substance d'ensemencement n'a pas été trop faible, la fermentation commence tout de suite, et au bout de six à huit heures il règne dans le ballon une pression assez forte pour qu'on puisse y adapter le tube abducteur sans devoir craindre l'accès de l'air.

§ 6. Marche de la fermentation butylique. Forme et motilité du ferment butylique.

Je supposerai que la fermentation se passe dans un liquide de la nature décrite ci-dessus, à réaction presque neutre, peut-être très-légèrement acide, présentant une densité en extrait d'environ 10 degrés saccharométriques, renfermant tout au plus 1 à 3% de glucose, et riche en maltose, en maltodextrine et en peptones du malt. La température de fermentation est de 30 à 35° C; le processus s'affaiblit vers 40° C.; peut-être 38° C. représente-t-il un optimum pour la vitesse de la production d'hydrogène et d'acide carbonique.

L'élimination absolue de l'oxygène des ballons de fermentation ne pourra sans doute jamais s'opérer par l'ébullition, et devra se faire par l'activité même des bactéries. Nous avons vu d'ailleurs que la fermentation peut commencer malgré qu'il y a encore des traces d'oxygène en présence Mais il est très-remarquable, comme il a été dit au § 5, que la forme des bactéries est déterminée par ces circonstances, de sorte que l'on distinguera une „forme à oxygène" et une „forme anaérobie" du ferment butylique. Nous pourrons appeler cette dernière, vu ses caractères morphologiques, la forme clostridienne.

Si le développement de la forme à oxygène s'est fait sous l'influence d'une quantité très-petite de cet élément, elle n'est représentée que par des bâtonnets à motilité vive, très-semblables au *Bacillus subtilis*, mais en différant par ce que les individus constituant les chaînes de bactéries sont très-courts (fig. 6), et par la présence de „granulations" particulières dans l'intérieur des bâtonnets. On trouve d'ordinaire tous les bâtonnets en train de se mouvoir vivement, mais les mouvements peuvent sans cause bien tranchée s'arrêter chez quelques-uns des individus ou bien chez tous. L'étude de la motilité des bâtonnets qui sont restés longtemps mobiles, sous le couvre-objet, en présence de l'air, montre que les mouvements cessent quand l'oxygène fait absolument défaut, dans une atmosphère d'hydrogène par exemple, mais reprennent quand l'oxygène a de nouveau libre accès, et peuvent même continuer pendant quelque temps quand la pression est devenue égale à celle de l'atmosphère. Mais dans cette dernière circonstance il perdent bientôt totalement leur motilité.



Fig. 6. (Zeiss, F. 2. Gross. 700). Forme à oxygène du *Granulobacter butylicum*. Les mouvements sont indiqués par des flèches.

On peut observer dans ces mêmes préparations que les bâtonnets mobiles ne peuvent supporter qu'une tension d'oxygène très-basse et qu'ils se rassemblent après quelque temps au milieu du champ formé par le couvre-objet. J'ai appelé à une autre occasion [1]) cette

---

[1]) *Centralblatt f. Bacteriologie*, Bd. 14, pag. 841, 1893.

„figure de respiration" le „type anaérobie", contrastant avec les „type aréobie" et „type spirille", découverts par M. Engelmann. [1])

Si pendant leur développement les bâtonnets ont été soumis au maximum de tension d'oxygène encore compatible avec leur croissance, tous demeurent absolument en repos. Ce sont surtout les colonies en culture pure sur gélatine, sur un milieu qui retient si facilement un peu d'oxygène, qui se montrent composées de cet état immobile. Souvent il y apparaît de longs filaments absolument différents des bâtonnets butyliques ordinaires. Je déduis de cette dernière circonstance que la motilité, montrée en présence d'oxygène par des préparations fraîches provenant d'un liquide en voie de fermentation, n'est qu'un phénomène passager, malgré qu'il puisse se prolonger pendant des heures.

Les clostridiums qui prennent naissance à l'abri complet d'oxygène peuvent, à l'inverse de la forme aérobie, se trouver en mouvement assez vif, aussi bien au centre du liquide de fermentation qu'en présence d'oxygène, comme des bactéries aérobies ordinaires. Les mouvements que l'on observe en l'absence d'oxygène sont d'une nature particulière et se distinguent de la motilité en présence de ce gaz par ce que les bactéries ne montrent que peu de tendance à changer de place, et ne nagent en divers sens et n'oscillent que dans un espace restreint.

J'opère, pour faire une observation absolument correcte, de la manière suivante.

Quand je suis en possession d'une liqueur en fermentation bien vigoureuse, d'où s'échappe une zooglée riche, j'éloigne le tube abducteur et je glisse à la place un tube de caoutchouc sur le col du ballon. L'autre bout du tube s'adapte à une chambre de verre de Geissler rétrécie en son centre en un espace

---

[1]) *Botan. Zeitung* 1881, pag. 441; 1882, pag. 338 et 1888, pag. 696.

capillaire et reposant sur la table du microscope [1]). La zooglée doit alors traverser la chambre et s'écouler par l'autre extrémité où l'on a adapté un autre tube de caoutchouc. Ces deux tubes sont fermés par des pinces, qui, quand elles sont fermées, maintiennent la zooglée en repos et en permettent l'examen au microscope.

On peut admettre, je pense, avec pleine certitude qu'une telle disposition permet de chasser de la chambre de verre même les dernières traces d'oxygène. Cela durera sans doute un certain temps, à cause de la forme particulière même de la chambre, où le courant périphérique ne peut entraîner que lentement le liquide retenu dans l'espace capillaire central. Mais il ne semble pas douteux que finalement les dernières traces d'oxygène devront être entraînées. Le mouvement des bactéries peut donc être provoqué non-seulement par l'oxygène libre, mais encore par une réserve d'oxygène solide fixée dans le protoplasme, et demeurant inaltérée même dans un milieu privé de ce gaz.

Le résultat principal fourni par cette expérience, c'est donc la démonstration du fait que même en l'absence complète d'oxygène, le mouvement de la substance vivante reste possible. Toutes les théories qui rapportent les mouvements protoplasmiques en général à l'affinité pour l'oxygène [2]) sont donc par là-même réfutées.

Les „figures de respiration" dites „anaérobies" sous couvre-objet peuvent être observées aussi et très-facilement avec les clostridiums, sans les moindres précautions particulières.

Quelle peut être la signification biologique de ces mouvements; quelle est leur utilité pour l'organisme anaérobie? Il nous faudra, pour résoudre ces questions, songer je crois non

---

[1]) C'est donc presque la même disposition employée par M. Pasteur dans ses „Etudes sur la bière" p. 288, 1876. On peut se procurer l'appareil chez M. Alvergniat, Paris, 10 Rue Sorbonne. Catalogue 1887, No. 185, p. 59.

[2]) M. Verworn, Die Bewegung der lebenden Substanz. Jena 1892.

seulement à „l'aérotaxie" de M. Engelmann mais encore aux déplacements chimiotactiques découverts par M. Pfeffer [1]), et nous représenter que les clostridiums répondent par des mouvements à l'excitation provoquée par de légères variations de concentration de leur milieu nutritif, aussi bien dans la tension de l'oxygène que dans la concentration des aliments organiques et des phosphates, et recherchent, au milieu de ce mélange complexe de circonstances, celles qui leur sont le plus favorables.

Pourtant les recherches à faire dans cette direction avec les microbes anaérobies sont très-subtiles et à peine ébauchées. D'autres bactéries, plus faciles à manipuler, et particulièrement l'espèce que j'ai appelée *Bacillus perlibratus* (l.c.), nous donneront probablement dans la suite des indications précises.

La forme à oxygène du ferment butylique se rencontre également bien dans les liqueurs infectées au moyen du ferment et dans les cultures sur gélatine. Les moûts mis en fermentation par l'addition d'un levain butylique brut, généralement mélangé de *Bacillus subtilis*, peuvent renfermer dans les premiers stades cette bactérie, aérobie il est vrai, mais qui ne réclame pas beaucoup d'oxygène. Il importe d'appeler l'attention sur ce fait parce que la forme à oxygène du ferment butylique ressemble, comme nous l'avons vu, beaucoup au *Bacillus subtilis*, de manière qu'il ne paraît pas impossible de les confondre. On emploiera donc de préférence des cultures pures pour étudier la forme à oxygène. On conçoit d'ailleurs sans peine que des espèces aérobies, telles que le *Bacillus subtilis*, ne pourront se développer longtemps dans les liqueurs dont la fermentation devient de plus en plus intense. Mes nombreuses cultures sur gélatine, provenant de liqueurs de cette nature, ont montré à l'évidence que si même elle est présente à l'origine, l'espèce citée ne tarde pas à disparaître complètement, si complètement même que je dois admettre qu'elle

---

[1]) Die chemotactischen Bewegungen von Bacterien, Flagellaten und Volvocineën, *Tübinger Unters.* XI, *p.* 582, 1888.

a péri. Même le *Gr. Polymyxa*, cette espèce précédemment citée comme un hôte passablement constant des levains butyliques, et temporairement anaérobie comme la levûre de bière quoique à un degré moindre, — même cet organisme disparaît rapidement des fermentations butyliques proprement dites. L'examen bactériologique montre que cette auto-purification du liquide en voie de fermentation est à peu près terminée, pour ce qui regarde les deux organismes mentionnés, au moment où la forme à oxygène en bâtonnet du ferment butylique est remplacée plus ou moins complètement par les clostridiums. A partir de ce moment, et malgré la grande diversité de forme des individus pris isolément, l'examen au microscope, pour un observateur exercé, démontre qu'ordinairement il y a entre les deux types de notre ferment une ressemblance incontestable. Peu à peu le liquide se peuple de plus en plus jusqu'à ce que la masse entière se transforme en un mucilage cohérent, comme une zooglée résistante, passant, jusqu'à la fin de la fermentation, par le col du ballon en même temps que les gaz formés. L'image microscopique des diverses formes appartient aux sujets d'étude les plus remarquables que la physiologie de la fermentation puisse nous offrir.

Examinons encore d'un peu plus près les métamorphoses de la forme „à oxygène" en la forme clostridienne, telle que l'examen microscospique nous permet de l'observer.

La forme „à oxygène" du ferment butylique ne produit pas de zooglée proprement dite. Elle apparaît à la surface du liquide en fermentation sous forme d'une mousse légère. Les bulles gazeuses qui prennent naissance renferment dès l'abord de l'hydrogène et de l'acide carbonique. Aussi longtemps qu'il y a encore de l'oxygène en présence il ne se forme pas d'alcool butylique.

La deuxième phase de la fermentation est caractérisée par le développement énorme des bactéries, qui correspond à la disparition complète de l'oxygène en réserve et à l'apparition de la fonction réductrice. La forme des bactéries, à partir de ce

moment, change rapidement. Des clostridiums renfermant de la granulose, isolés ou réunis en chapelet, apparaissent de toutes parts et remplissent bientôt le liquide tout entier, si bien qu'une goutte d'une solution d'iode dans l'iodure de potassium colore en bleu noirâtre une préparation prise dans le col du ballon. C'est précisément à cette phase de la fermentation que l'image microscopique des organismes est tout particulièrement intéressante. Chaque expérience nouvelle montre des faits nouveaux, et je ne puis donc figurer qu'une couple de cas déterminés, tel que celui présenté par les fig. 7 et 8. Les diverses fermentations sont très-différentes au point de vue de la motilité des clostridiums, de leur longueur et de leur épaisseur, ainsi que de leur teneur en granulose. Elles varient encore davantage au point de vue de la présence ou de l'absence de spores, et quant à la forme et aux dimensions de ces dernières. Parfois tout est en train de se mouvoir avec vivacité; parfois au contraire il règne un repos absolu, et cet état se prolonge pendant douze heures et plus, tandis que la zooglée épaisse s'écoule sans interruption par le col du ballon et le tube abducteur. La richesse en formes de ces liqueurs est telle, qu'à peine deux bactéries se ressemblent complètement. Il serait donc superflu de donner des détails, et je me contente, comme je l'ai dit, de renvoyer aux fig. 7 et 8, en guise d'exemples. La fig. 7 représente, il est vrai, un levain butylique typique (les fragments de farine étant toutefois laissés de côté), mais des combinaisons pareilles se ren-



Fig. 7. (Zeiss, F. 2, Chambre claire, Gross. 700). *Granulobacter butylicum*, Forme clostridienne d'un levain butylique. Les fragments de farine ont été négligés. La granulose est ombrée, les spores nettement contourées. Le mouvement est indiqué par des flèches.

contrent sans peine dans les „fermentations principales."

L'organisation interne du ferment butylique est très-caractéristique. et je crois qu'on peut distinguer dans le corps de la bactérie différents organes. C'est ainsi que la granulose s'accumule dans une certaine partie déterminée du corps, à la vérité d'une forme très-variable [1]). La spore apparaît également dans une région spéciale et est entourée d'un espace aréolaire, comme on le voit aussi dans les figures de de Bary du *G. saccharobutyricum* [2]) et dans les miennes. Au centre se trouve un espace, que je considère comme une vacuole parce que le contenu en est si mou que des parcelles qui s'y rencontrent accidentellement sont mobiles. Cet espace n'est visible qu'avec l'emploi de l'immersion homogène, et encore dans quelques cas bien favorables seulement et chez un petit nombre de bactéries vivantes. Il devient particulièrement évident quand l'organe à granulose y fait saillie sous forme d'un appendice allongé. Quand cela arrive, ce prolongement exécute dans l'intérieur de l'espace des mouvements passifs, quand le clostridium se déplace ou se recourbe. Ceci fournit une démonstration évidente que le centre de la bactérie est de consistance très-molle, peut-être même liquide; sinon un

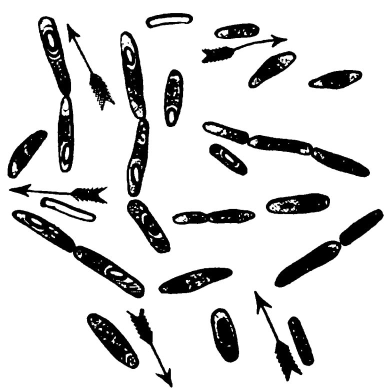


Fig. 6. (Zeiss, F. 3. Chambre claire. Gross. 1100). *Granulobacter butylicum*. Forme clostridienne d'une fermentation principale. La granulose ombrée, les spores nettement contourées. Le mouvement indiqué par des flèches.

---

[1]) La même chose a lieu pour „l'organe glycogénique" du *Saccharomyces* ainsi que pour les „amyloplastes" des Algues vertes inférieures, telles que le genre *Chlorella*.

[2]) Voir pag. 8 Note 1.

corps si délicat comme le prolongement protoplasmique de l'organe à granulose ne pourrait pas absolument y présenter de phénomènes d'inertie.

Les spores du ferment butylique appartiennent aux spores bactériennes les plus volumineuses connues jusqu'à présent. Elles mesurent très-souvent jusque 2 μ de longueur sur 1 μ d'épaisseur. Elles sont de forme elliptique ou cylindrique, à extrémités arrondies. Leurs dimensions permettent de les reconnaître même au milieu de spores de la bactérie du foin. Elles liquéfient leurs parois à la germination ou les transforment en mucilage, comme on peut l'observer sous le couvre-objet paraffiné dans une goutte de moût. Une rupture violente de la paroi n'a certainement pas lieu, et ce fait les distingue des spores du *Bacillus subtilis*, dont la germination est si bien connue par les recherches de de Bary et de M. Brefeld.

Le protoplasme hyalin des clostridiums butyliques renferme des granules ou microsomes; je n'ai pu y observer de noyau cellulaire.

§ 7. Présence d'oxygène combiné dans les moûts en fermentation. Phénomènes qui terminent le processus.

Jamais je n'ai observé de culture butylique, (et jamais non plus de colonie sur gélatine), qui ne présentât pas de bâtonnets et fût exclusivement composée de clostridiums. Quelle que puisse être la cause de la naissance de cette dernière forme, cette cause ne peut agir uniformément sur toutes les bactéries renfermées dans une liqueur en fermentation. Cette liqueur elle-même ne présente pas dans sa masse de différences capables d'expliquer une manière d'être si remarquable, et il faut donc en chercher la raison dans des circonstances d'origine interne. Il est certain que ces circonstances sont de nature passagère et peuvent être amenées à se renverser. On peut se convaincre en effet que les bâtonnets et les clostridiums, transportés sur gélatine, peuvent donner des

cultures identiques à la semence même, ou tout au contraire les bâtonnets peuvent produire des clostridiums, les clostridiums des bâtonnets. Mêmes les spores se transforment à la germination, suivant les circonstances, soit en bâtonnets soit en clostridiums. Je ne puis m'empêcher de croire que cette différence de forme dépend ou bien de la possibilité d'un processus de réduction ou bien de l'absorption directe de l'oxygène dissous et de son accumulation dans les bâtonnets. Cette conclusion est précisément amenée par l'existence de la forme „à oxygène" et de la forme clostridienne du ferment.

Une liqueur qui montre une telle fécondité dans la production de substance vivante, et dans laquelle les phénomènes morphologiques des bactéries rendent probable une certaine action de l'oxygène, peut-elle être néanmoins regardée comme absolument exempte d'oxygène dissous? Je me suis souvent posé cette question et j'ai essayé de diverses manières d'arriver à une conclusion certaine. La chose est du plus haut intérêt théorique, car il ne s'agit de rien moins que de la démonstration du fait s'il y a une anaérobiose continue, infinie, ou si encore dans ce cas, de même que chez la levûre de bière, elle n'est que passagère [1]).

Il faut répondre comme suit. La levûre de bière ne peut donner, en l'absence d'oxygène libre, mais dans les circonstances d'alimentation les plus favorables d'ailleurs, que quelques divisions cellulaires (vingt à trente) et cesse alors de se développer et de fermenter. Elle finit par périr en même temps que ses cellules se rompent. Il en est tout autrement

[1]) Je dois observer ici qu'il y a deux classes d'anaérobies obligatoires. La première classe est représentée par le ferment butylique, qui absorbe lui-même les dernières traces d'oxygène dissous. La seconde classe comprend par exemple quelques ferments de putréfaction des peptones et le ferment de la réduction des sulfates; c'est seulement quand on emploie les moyens les plus puissants d'élimination de l'oxygène que leur culture réussit. Il est bien entendu que je ne m'occupe dans ces pages que de la première de ces deux classes.

chez le ferment butylique. La même liqueur fermentescible, dans laquelle la levûre de bière se développerait et fermenterait abondamment en présence d'oxygène, mais périrait sans cet élément, permet un développement et une fermentation indéfinis du ferment butylique, alors même que l'oxygène fait absolument défaut. J'ai mis en action sept fermentations successives, à l'abri le plus complet possible d'oxygène, en me servant pour l'inoculation de matériaux empruntés chaque fois à l'expérience précédente, et la septième fermentation ne présentait pas trace de diminution d'intensité ni aucune particularité saillante. Ceci veut donc dire que plusieurs millions de divisions cellulaires peuvent se succéder sans interruption, à l'abri complet de l'oxygène.

La fermentation butylique n'est pas contrariée par l'indigosulfate neutre de sodium. L'addition de ce sel, avant l'ébullition, au liquide de fermentation, donne une solution colorée en bleu foncé. Or nous savons que les bactéries butyliques possèdent un pouvoir réducteur intense et l'on voit en effet, aussitôt que la fermentation s'établit, l'indigo bleu se transformer en indigo blanc. Je considère ce phénomène comme un indice certain qu'il ne peut plus y avoir d'oxygène libre en présence, et cependant c'est à partir de ce moment que la fermentation acquiert toute son intensité.

On objectera, il est vrai, que les bactéries doivent avoir consommé auparavant la très-faible quantité d'oxygène disponible, et peuvent vivre longtemps peut-être à ses dépens. Voici comment j'écarte cette objection.

Le réactif de Schützenberger, l'hydrosulfite de sodium ($SO_2\ Na_2$) est un puissant agent réducteur, qui possède la propriété de ne pas agir comme toxique à l'égard du ferment butylique et de ne pas se décomposer à l'ébullition. J'ai donc ajouté à ma liqueur de fermentation de l'indigosulfate de sodium, et de l'hydrosulfite en quantité suffisante pour réduire complètement le bleu d'indigo à l'état d'indigo blanc. Un léger excès d'hydrosulfite empêche la solution de se bleuir

par l'agitation au contact de l'air. Ce liquide plus que réduit s'est cependant montré très-propre à la fermentation butylique, et je crois donc démontré que le ferment en question est capable de se développer indéfiniment en l'absence d'oxygène dissous [1]).

Je ne veux pas abandonner cette question sans avoir examiné d'un peu plus près comment se comporte „l'oxygène combiné".

Toutes les fermentations vigoureuses où prend naissance de l'alcool butylique ont été obtenues à l'aide de moût de malt d'orge. Or nous savons depuis M. Pasteur [2]) que le moût ne dissout pas seulement physiquement une quantité considérable d'oxygène, mais la retient en partie chimiquement combinée, de telle sorte qu'on ne peut l'éloigner par l'ébullition. Cependant d'après M. Pasteur la levûre aurait le pouvoir d'employer cet oxygène combiné. S'il en est réellement ainsi, le ferment butylique sera d'autant plus apte à exercer cette fonction qu'il réduit si énergiquement certaines substances du milieu fermentescible, à l'égard desquelles la levûre est entièrement inactive, par exemple les nitrates [3]). Je ne suis pas, quant à moi, persuadé que la levûre pourrait, comme le pense M. Pasteur,

---

[1]) J'examinerai à une autre occasion comment se comporte la levûre alcoolique à l'égard d'un pareil milieu réduit (voir aussi § 12).

[2]) Etudes sur la bière, p. 357. Paris 1876. Un litre de moût de bière dissout d'après Pasteur 7 cm³. d'oxygène libre et en combine chimiquement 41 cm³., c'est-à-dire à peu près six fois autant.

[3]) L'exposé des expériences de M. Pasteur (l. c. p. 364) m'a fait songer aux difficultés suivantes. L'hydrosulfite de sodium sert à titrer l'oxygène dissous; l'indigosulfate de sodium sert d'indicateur, et est lui-même réduit à l'état d'indigo blanc par l'hydrosulfite. La levûre toutefois ne se comporte pas comme réducteur à l'égard de l'indigosulfate de sodium. Elle pourrait cependant, d'après M. Pasteur, consommer l'oxygène combiné du moût, donc réduire un corps déterminé quoique inconnu du liquide. L'hydrosulfite de sodium au contraire, qui agit à l'égard de l'indigo comme un réducteur si énergique, ne pourrait emprunter au moût que l'oxygène dissous. Ceci me semble être une contradiction, que l'on fera disparaître en refusant à la levûre le pouvoir de consommer l'oxygène tenu en combinaison dans le moût.

employer l'oxygène combiné à entretenir ses combustions vitales, mais je crois la conclusion de M. Pasteur absolument fondée pour ce qui concerne le ferment butylique. Cet organisme peut, à mon avis, grâce à son pouvoir réducteur, atteindre ce que d'autres organismes doivent à leur respiration aérienne, c'est-à-dire l'entretien de leur énergie vitale. C'est un fait acquis que les rares anaérobies obligatoires connus jusqu'à présent et doués du pouvoir fermentateur ne le peuvent que s'il y a des substances réductibles dans le milieu où ils vivent, et que l'on peut démontrer chez ces formes un pouvoir réducteur constant.

Mais revenons à notre sujet plus immédiat.

Je ne puis indiquer un moment déterminé, caractérisant la fin de la fermentation butylique. Le vif dégagement de gaz qui accompagne le développement abondant des bactéries, dure, suivant les circonstances, de deux à trois jours. Au bout de trois jours cependant tout développement ultérieur est à peine sensible, et la production d'alcool butylique cesse également. La production de gaz au contraire peut continuer encore des semaines entières à la température ordinaire. Pendant que cette fermentation secondaire s'accomplit, le liquide devient de plus en plus fluide, et l'image microscopique montre que les bactéries disparaissent en partie. L'organe à granulose ainsi que le protoplasme incolore diminuent considérablement de volume, et l'on peut avoir de la difficulté à montrer encore, dans des cultures conservées un certain temps, la présence, au moyen de l'iode, de la granulose. Les spores restent naturellement inaltérées, mais perdent au bout d'un an leur pouvoir de germination. Tous ces phénomènes, à l'exception de la fermentation secondaire, sont peut-être indépendants de la présence ou de l'absence d'oxygène, et peuvent tenir simplement à la disparition des substances nutritives. La fermentation secondaire au contraire semble exiger des traces d'oxygène libre, peut-être parce que les matières réductibles ont disparu.

§ 8. Sur les gaz de la fermentation butylique et sur l'alcool butylique.

Les formes aérobies des *Granulobacters* jouent le rôle principal dans les fermentations spontanées des bouillies de farine crue qui s'observent journellement dans la pratique et provoquent le dégagement tumultueux de gaz qui les caractérisent. Je pourrais donc commencer tout naturellement par la description de ces phénomènes. Je préfère cependant renvoyer ceci à une autre occasion, et traiter ce point à propos de l'histoire du *Granulobacter saccharobutyricum* et du ferment lactique. Cela m'entraînerait trop loin, en effet, de m'étendre aussi longuement que leur importance l'exige, sur les phénomènes particuliers que l'on observe à ce propos; d'autant plus que tout ce que l'on a publié jusqu'à présent sur les bactéries de la pâte de pain n'a guère de signification. Les points qui intéressent réellement aussi bien la pratique que la science n'ont pas même été effleurés, et la question ne saurait donc être résolue en peu de mots.

La production de gaz accompagnant la fermentation butylique est très-violente. Il ne faut, quand on se sert de ballons d'un litre, que quelques heures pour récolter plusieurs centaines de centimètres cubes de gaz. Il est donc facile de faire en un petit nombre de jours une série entière d'analyses. Comme on ne peut songer à atteindre ici le plus haut degré de précision, on se servira avec succès de la méthode de Hempel et de pipettes à boules. Le premier résultat auquel on arrive, c'est que depuis le début jusqu'à la fin de la fermentation les gaz ne se composent que d'hydrogène et d'acide carbonique, et se laissent donc complètement absorber par le noir de palladium et la potasse caustique. Il ne reste, après l'absorption de ces éléments, pas trace de méthane ou d'autres hydrocarbures [1]).

---

[1]) Le gaz des marais ne peut donc être un produit de fermentation butylique. Le *Granulobacter saccharobutyricum*, lui non plus, ne donne

Aussi longtemps que la forme „à oxygène" du ferment butylique prédomine dans les fermentations, le volume d'hydrogène dépasse de beaucoup celui de l'acide carbonique. Dans ce premier stade du processus, coïncidant toujours avec la présence dans les moûts d'une quantité plus ou moins grande de glucose, la composition moyenne des gaz produits correspond à $CO_2 + 4 H_2$, c'est-à-dire un volume d'acide carbonique sur quatre volumes d'hydrogène.

Du moment que l'anaérobiose devient plus complète la teneur des gaz en hydrogène devient plus forte. Quand la fermentation est pleinement en train, c'est-à-dire quand les bactéries se développent le plus rapidement et que l'alcool butylique se produit en quantité le plus considérable, le rapport des volumes est $CO_2 + H_2$, c'est-à-dire volumes égaux. Cette proportion peut se conserver dans les stades suivants, ou bien l'augmentation relative de la quantité d'acide carbonique continue. Si cette dernière éventualité se réalise, la composition qui s'observe finalement correspond à $5 CO_2 + H_2$, c'est-à-dire cinq fois plus d'acide carbonique que d'hydrogène. Dans le cours des fermentations secondaires, surtout celles qui s'établissent à basse température, la teneur des gaz en hydrogène augmente de nouveau légèrement.

Il est remarquable que des colonies différentes provenant d'une même culture pure ne donnent pas, ensemencées dans des moûts de composition identique, les mêmes résultats au point de vue de la composition des gaz formés. Je ne puis dire avec certitude comment il faut expliquer ce phénomène, mais je crois qu'il est provoqué par la prédominance dans les colonies de l'une ou de l'autre forme, clostridienne ou à oxygène, du

---

jamais de méthane. Je signale ce fait parce que M. Hoppe-Seyler attribue la fermentation du méthane au „*Bacillus Amylobacter.*" Quant au *Granulobacter lactobutyricum*, tout ce que je puis en dire c'est que cette bactérie ne donne aux dépens du lactate de calcium que de l'hydrogène et de l'acide carbonique, et n'a pas réussi dans mes expériences à attaquer les hydrates de carbone.

ferment butylique. Je dois cependant faire remarquer que même dans le stade initial de la fermentation pendant lequel la forme à oxygène possède encore la prépondérance, l'indigo-sulfate de sodium est déjà réduit à l'état d'indigo blanc. Si donc, ce que je considère comme probable, c'est la présence ou l'absence d'oxygène qui cause les variations dans le rapport des gaz produits, c'est la réserve d'oxygène solide du plasma bactérien, et peut-être aussi celle que le moût retient chimiquement qui peut seule être en jeu, et non l'oxygène en solution physique.

Il ressort de ce qui précède qu'il serait illusoire de prétendre donner de la fermentation butylique une formule propre à exprimer quantitativement les gaz formés dans le phénomène. C'est évidemment la substance des bactéries elle même, produite pendant la fermentation en quantité énorme et impossible à exprimer par une formule chimique, qui rend vaine toute détermination des rapports numériques.

Le rendement en alcool butylique échappe également encore à toute détermination précise. Tout ce que je puis dire, c'est que les levains butyliques, ensemencés artificiellement au moyen de bactéries sèches et exempts dès le début de *Gr. saccharobutyricum*, fournirent à la distillation 1 à 3% du poids de la farine d'orge en alcool butylique. De bonnes fermentations principales me donnèrent jusque 1 à 2% d'alcool, rapporté au poids de farine. Il n'y a pas moyen, à cause de la production de zooglée, de déterminer au saccharomètre le degré de fermentation.

L'alcool bout à 117° C. environ et se dissout à 15° C. dans environ 10 parties d'eau, d'où l'on peut le séparer au moyen de chlorure du calcium. La rectification fournit une petite quantité d'un alcool à point d'ébullition inférieur, peut-être de l'alcool propylique. Le produit est d'ailleurs très-pur. Si l'alcool butylique était un corps important au point de vue technique, mon procédé permettrait de le préparer en grand et à frais très-modérés.

§ 9. Récolte des bactéries butyliques. Leur teneur en azote.

La fertilité des fermentations butyliques bien vigoureuses est si considérable, que les moûts butyliques (ne s'acidifiant pas) absolument privés d'oxygène finissent par devenir complètement filants. Il est très-intéressant de précipiter la zooglée bactérienne d'un liquide fermenté de cette nature. Cela réussit d'une manière presque parfaite avec l'alcool fort. Celui-ci coagule la zooglée et permet de l'enlever en une seule masse collante, comme de la fibrine, à l'aide d'une baguette de verre. On peut exprimer la masse jusqu'à siccité presque complète sur une plaque de verre épais. Le liquide fermenté est ainsi très-complètement éliminé, et la zooglée devient une plaque assez résistante, blanche ou un peu brune, exclusivement formée de bactéries. Desséchée à 37° au thermostat, la masse peut être facilement pulvérisée. Les spores du ferment butylique y sont toutes vivantes; les bactéries elles-mêmes ne sont que partiellement tuées.

La précipitation complète de la zooglée parfaitement pure a lieu quand la quantité d'alcool ajoutée a porté la concentration du moût à 60 % environ en teneur d'alcool absolu. Si l'on continue à ajouter encore plus d'alcool, les dextrines non fermentées se précipitent également, et enfin aussi des substances extractives azotées non assimilées par les bactéries. J'ajouterai encore que ce remarquable phénomène ne peut avoir lieu qu'une seule fois. Cela veut dire que si l'on délaie dans de l'eau une zooglée déjà une fois exprimée, on n'obtient par l'addition d'alcool qu'un précipité diffus que l'on ne parvient qu'imparfaitement à laver et qui ne se récolte pas sans peine. Quiconque voudra répéter cette expérience devra aussi songer que la précipitation doit avoir lieu à l'époque de plus grande maturité de la fermentation, ou du moins aussitôt que celle-ci est terminée. Plus tard on n'obtient plus que des précipités diffus et incommodes à manipuler. Il va de soi

qu'en raison de la consommation d'alcool ce procédé n'est pas bon marché. Et cependant on peut avec raison le considérer comme un procédé industriel, et s'il fallait préparer le ferment butylique en grand, comme la levûre panaire, la méthode que je viens de décrire serait certainement appliquée avec succès. Elle est dans tous les cas digne d'intérêt, en permettant de se procurer en grand, dans un but scientifique, une espèce de bactéries des plus remarquables

Obtenu comme je viens de le décrire, le ferment butylique se présente sous forme d'une masse cassante, blanche ou brune, sans saveur, d'une odeur faible et agréable et renfermant environ 15 % d'eau. On observe sur la cassure que l'intérieur de la masse est d'ordinaire plus légèrement coloré que la surface, ce qui prouve qu'il s'y rencontre des substances facilement oxydables. Réduite en poudre et délayée dans de l'eau, la masse gonfle bientôt et passe à l'état d'une zooglée muqueuse consistante, montrant au microscope l'image la plus caractéristique du ferment butylique. La poudre n'offre pas trace de propriétés tryptiques, mais présente au contraire un pouvoir amylolytique intense, même alors que les bactéries qu'elle renferme ont déjà péri. C'est ce qu'on peut observer d'une manière particulièrement élégante au moyen de la méthode de la diffusion dans une plaque mince de gélatine contenant de l'empois d'amidon. On dépose à la surface un peu de la poudre, abandonnant le tout à lui-même pendant douze heures ou davantage. Puis on verse sur la plaque une solution d'iode. C'est donc une expérience de même nature que celle décrite à propos des colonies butyliques. La diastase butylique diffuse dans la plaque de gélatine amidonnée et y fait apparaître une aire de diffusion circulaire, qui ne se colore plus par l'iode. Si l'on a appliqué sur la plaque un peu d'une poudre fraîche, les bactéries peuvent dans ces conditions passablement défavorables montrer cependant des phénomènes vitaux. Elles se créent en effet, au centre de la zooglée formée par imbibition, un milieu exempt d'oxygène, où elles peuvent donc se mouvoir et

même présenter la sporulation et des indices de croissance. Le développement toutefois cesse bientôt par suite de l'insuffisance du substratum nutritif. La poudre est riche en granulose et se colore en noir violet par l'iode. Longtemps bouillie avec de l'eau, elle ne cède à celle-ci qu'une petite quantité de granulose, mais cependant assez pour colorer l'eau en bleu quand on y ajoute de l'iode. Une longue ébullition en présence d'acides fait disparaître la granulose et passer en solution de la dextrine et du sucre. Cette métamorphose toutefois ne se fait pas sans peine. Il est beaucoup plus commode de saccharifier la granulose par les préparations d'amylase les plus diverses.

Un litre de moût de 11 degrés saccharométriques me donna environ 30 gr. de zooglée bactérienne complètement exprimée entre des plaques de verre; 7 gr. de bactéries séchées à l'air et, comme celles-ci renferment encore 14 à 17 % d'eau, 6 gr. environ de substance bactérienne séchée à 110° C [1]). La teneur en azote de cette masse sèche est quelque peu différente, suivant l'état de la fermentation. C'est ainsi que je trouvai dans un échantillon précipité d'un moût à peu près privé de glucose, au stade le plus actif de la fermentation, d'après le procédé de Kjehldahl, 4,01%, d'azote, ce qui donne, multipliant par le facteur 6,25, 25,06% d'albumine. Une fermentation butylique mise en train avec 2% de glucose me donna, dans la substance bactérienne séchée à 110° C., 4,395% d'azote ou 27,468% d'albumine. Si l'on veut comparer ces résultats à ceux fournis par un autre agent de fermentation, je rappellerai que les variétés de levûre panaire les plus actives que l'on trouve dans le commerce donnent à peu près deux fois autant d'azote, savoir 7 à 9%.

Si l'on admet que les bactéries vivantes renferment 80%

---

[1]) Il est remarquable qu'un litre du même moût donnerait également environ 30 gr. de levûre de bière, mais seulement par le procédé de l'aération.

d'eau (la levûre panaire est censé en renfermer 70 à 75%), les 20 gr. de substance bactérienne restants, rapportés à 27,46% d'albumine, renferment 5,59 gr. d'albumine, qui doit donc, imbibée avec de l'eau, constituer le corps protoplasmique des bactéries. L'organe à granulose constitue 25 à 50% du corps des bactéries vivantes [1]), et est donc incontestablement lui-même de nature protoplasmique. Les spores donnent, mesurées au microscope, un volume d'environ 10 % du volume total du corps. Je ne me hasarderai pas à apprécier le volume des enveloppes gélatineuses.

Les bactéries récoltées comme il vient d'être dit et conservées durant des années ne perdent pas leur pouvoir végétatif. J'ai obtenu par exemple dans le courant de l'été dernier des fermentations butyliques vigoureuses en ensemençant mes ballons à l'aide d'organismes récoltés en 1887 Il y a d'ailleurs un moyen plus simple de se persuader de la vitalité persistante des matériaux conservés; c'est de fabriquer du levain butylique. On fait bouillir à cet effet un peu de farine, absolument comme on procède dans la fabrication du levain brut, mais on prolonge l'ébullition jusqu'à ce que tous les organismes y renfermés aient été tués. Cela arrive presque toujours au bout de 10 à 15 minutes, et sans exception au bout d'une demi-heure.

On introduit alors, au moyen d'une cuiller de platine, la poudre bactérienne à examiner à une certaine profondeur dans l'intérieur de la masse refroidie à environ 95° C., et de telle manière que les bactéries soient en contact avec la paroi de verre. La poudre se gonfle aussitôt en une volumineuse zooglée. On observe au bout de quelques heures que la bouillie devient liquide à l'endroit infecté, par suite de l'action de l'amylase butylique secrétée par la zooglée. Les bactéries sont-elles vivantes, on voit au bout de 24 heures, à une tempé-

[1]) Même 60% chez le *Granulobacter saccharobutyricum*.

rature de 37° C., cette portion liquéfiée se remplir d'une quantité de bulles de gaz; l'odeur agréable de l'alcool butylique devient perceptible et les clostridiums se répandent dans la masse entière de la bouillie. Il faut dans cette expérience, quand on ensemence au moyen de la cuiller de platine, éviter d'entraîner de grosses bulles d'air, ce qui d'ailleurs arrive très-facilement. Il va de soi qu'un levain butylique de cette nature peut servir à mettre en train une nouvelle fermentation.

§ 10. La granulose et l'amylase granulobactériennes.

Le dépôt de granulose au centre du corps des bactéries, qui secrètent en quantité de la diastase par leur surface, est un bel exemple de la séparation complète que peut établir le protoplasme vivant entre substances qui au contact agissent énergiquement les unes sur les autres.

Les deux processus ont bien lieu en même temps. C'est ce qu'apprend l'accumulation de diastase dans le cours des fermentations butyliques, en même temps que se multiplient activement les clostridiums remplis de granulose. Une goutte d'iode colore le liquide fermentenscible en bleu violet foncé.

Ces observations permettent d'attendre que les zooglées précipitées des liquides butyliques au moyen d'alcool seront à la fois riches en granulose et en diastase. C'est en effet ce qui a lieu. Il reste d'ailleurs beaucoup de diastase dans les eaux mères.

A propos de la détermination de ce corps dans les zooglées précipitées je ferai encore remarquer ce qui suit.

Si l'on introduit dans la masse d'une pâte de farine refroidie à 95° C. un peu de zooglée sèche, réduite en poudre; si l'on expose ensuite la substance à une température de 47° C.; il y apparaît déjà au bout de quelques heures, comme nous l'avons vu au § 9, un foyer de liquéfaction.

Mais ce phénomène peut être accompagné d'un certain développement des bactéries, et l'on pourrait donc croire à une formation nouvelle de diastase. C'est pourquoi je veux faire remarquer que des zooglées tuées par un séjour dans l'éther ou le chloroforme peuvent montrer la même réaction. Il est à recommander de ne pas ajouter la préparation à la pâte vers 95° C., mais à une température plus basse, inférieure à 70° C., sinon la diastase en souffre.

La zooglée butylique pulvérisée, ou une préparation d'amylase qui en provient [1]), ajoutées vers 50 ou 60° C. à de l'empois d'amidon épais, produisent également un liquéfaction rapide. Il se forme d'abord beaucoup de dextrine, qui ne tarde pas à disparaître et est remplacée par du maltose. Je ne puis cependant dire exactement le marche suivie par le phénomène. Ce que je sais, c'est qu'on ne saurait le comparer à la production de sucre par la diastase du malt, car cette action repose sur la coopération de deux zymases, tandis que l'amylase butylique est un corps simple.

Ce dernier corps est d'ailleurs étroitement allié à la diastase du malt en ce sens que l'optimum de température de l'amylolyse est pour les deux zymases d'environ 60° C. Toutes deux sont rendues plus actives par l'addition d'une trace d'acide et fortement paralysées par les bases. La ptyaline et la diastase du pancréas qui lui est identique sont au contraire stimulées par une trace d'un composé alcalin. L'amylase butylique devient enfin plus ou moins inactive au-dessus de 60° C. et est précipitée alors de ses solutions en coagulum absolument comme la diastase du malt. Il est probable que la température de décomposition rapide de l'amylase butylique est voisine de

[1]) Pour obtenir celle-ci le plus simple est de filtrer un moût en fermentation vigoureuse et de précipiter la liqueur filtrée par l'alcool. Ou bien on éliminera d'abord au moyen d'alcool la zooglée du moût en fermentation, et l'on précipitera les eaux mères par un excès d'alcool, ce qui entraîne il est vrai une grande quantité de dextrine, mais très-peu de bactéries.

75° C., supérieure par conséquent à celle de la diastase du malt, pour laquelle elle est d'environ 68° C

Le maltose produit par l'amylase butylique est probablement identique au maltose ordinaire. Les „levûres du maltose" peuvent dans tous les cas transformer ce sucre en alcool et acide carbonique Il n'est pas assimilé par les „levûres glucosiques", telles que le *Saccharomyces Mycoderma*, et les „levûres lactosiques" comme les *Saccharomyces Kefyr* et *S. tyrocola*, dans les plaques de gélatine ensemencées avec ces microbes.

La formation d'érythrodextrine est dans l'amylolyse butylique un phénomène qui se termine plus rapidement que dans l'action de la diastase du malt d'orge. Elle est cependant nettement appréciable, absolument comme dans l'action de la granulase du malt de maïs, qui est très-voisine de la diastase butylique. Il n'y a pas production de glucose dans l'interversion par l'amylase butylique, tandis que la diastase ordinaire du malt, par suite d'une faible teneur en glucase, donne des traces de glucose. Ce sucre ne fait donc jamais complètement défaut dans les extraits de malt, mais ne se trouve pas du tout dans les levains butyliques préalablement bouillis.

C'est peut-être ici le moment de dire un mot de la dissolution de la cellulose sous l'influence du „*Bacillus Amylobacter*". Ce phénomène, découvert par Mitscherlich [1]), a plus tard souvent été discuté. J'ai essayé par plusieurs méthodes d'acquérir des données sûres au sujet du rôle du ferment butylique dans ce phénomène. J'ai examiné d'abord à ce point de vue la diastase butylique, en déterminant son influence sur la cellulose de provenance diverse Je préparai donc de la cellulose à l'aide de papier à filtrer, de noyaux de dattes, des cotylédons du *Tropaeolum majus*. La substance, dissoute dans le réactif de Schweizer, fut précipitée par l'acide chlorhydrique et complètement débarrassée du cuivre adhérent. Il s'est montré que l'amylase butylique est tout à fait

---

[1]) *Kön. Preuss. Acad. d. Wiss.* 1850. p. 105.

inactive à l'égard de la cellulose ainsi obtenue; seuls l'empois d'amidon et les dextrines furent attaqués.

Quand ces expériences eurent donné un résultat négatif, j'introduisis les préparations cellulosiques dans les liquides de fermentation butylique, mais sans plus de résultat. J'ai alors placé dans les mêmes liqueurs des tiges de lin, bouillies ou non, séchées et fraîches; mais au bout de 24 heures et davantage je ne pus observer de corrosions visibles des fibres libériennes. Des coupes minces de radis restèrent également intactes; de sorte que je conclus de tout ceci que la dissolution de la cellulose, qui peut sans aucun doute s'opérer par l'intervention de microbes, doit être rapportée à un processus physiologique encore inconnu et n'est pas à coup sûr provoquée par les cultures pures du *Granulobacter*. Le fait suivant est d'ailleurs en harmonie avec cette manière de voir. M. van Senus [1]), qui a étudié en détail la disparition de la cellulose sous l'influence des microbes, arrive à ce résultat qu'il doit y avoir ici une action vitale de contact (comme dans la datte en germination), et qu'au moins deux espèces de microbes doivent être en même temps en présence pour provoquer le phénomène. On ne saurait trancher en ce moment la question de savoir quelles sont ces espèces. Peut-être le *Granulobacter Polymyxa* est-il une d'entre elles.

M. Hoppe-Seyler [2]) admet que la fermentation cellulosique est liée à la production de méthane, mais ceci doit encore rester sujet à caution. Il ne me semble pas suffisamment prouvé que dans ses recherches le méthane ne provenait pas de substances albuminoïdes.

---

[1]) A. H. C. van Senus. Bijdrage tot de kennis der cellulosegisting. Leiden. 1890.

[2]) L'intéressante étude de M. Hoppe-Seyler se trouve sous le titre: »Ueber die Gährung der Cellulose mit Bildung von Methan und Kohlensäure" dans son *Zeitschrift für Physiol. Chemie.* Bd. X, Heft 3, page 201, et Heft 5, page 401, 1886.

§ 11. Signification biologique des fermentations. Fonction réductrice du ferment butylique.

J'ai déjà fait remarquer à une autre occasion [1]) que le fait capital des fermentations réside dans la production de gaz.

Il serait désirable que d'autres auteurs prissent en considération ma manière de voir. Je suis persuadé qu'alors toutes sortes de dédoublements sous l'influence de bactéries, tels que la production de pigment, la réduction, l'oxydation, production de lumière, etc., phénomènes souvent nommés fermentations, prendraient une autre place dans la classification physiologique.

Toute fermentation, à mon avis, est caractérisée en première ligne, comme je viens de le dire, par la production de gaz. A ce point de vue, toutes les fermentations qui donnent de l'hydrogène, et cela arrive chez la majorité d'entre elles, doivent être considérées comme le prototype du genre. Cet élément répond en effet, à cause de sa faible solubilité, beaucoup mieux que l'acide carbonique à l'idéal d'un gaz.

Si le vrai caractère de la fermentation est la production de gaz, c'est ce dernier phénomène qui doit constituer sa signification biologique. Voici comment il faudra, je crois, comprendre ce qui précède. Le vrai théâtre de l'activité des organismes de fermentation sont les couches situées immédiatement sous la surface du sol des jardins, les prairies et les champs de culture, les masses d'engrais et de détritus, la boue des fossés, des lacs et des fleuves, les couches profondes des cuves de la fermentation industrielle, en somme tous les endroits où, par suite de la vie intense qui s'y développe, l'oxygène libre est rapidement consommé et ne peut se renouveler que difficilement. Les gaz de fermentation qui prennent ici naissance doivent tendre nécessairement à refouler les organismes producteurs de ces endroits de formation et les transporter ailleurs, où les conditions

---

[1]) *Centralbl. für Bacteriologie*, Bd. 11, pag. 73, 1892.

de nutrition sont différentes. Ce mouvement doit en général être dirigé vers la surface libre de ces masses, c'est-à-dire vers l'oxygène libre. J'admets maintenant que le développement ultérieur des organismes de la fermentation dépend d'une manière ou d'une autre de l'oxygène libre. C'est dans la nécessité d'aller chercher l'oxygène, qui seul finit par rendre possible la suite de la fermentation, même chez les êtres anaérobies, que je vois la vraie signification de la fonction fermentative [1]). Or, ceci admis, il est évident qu'il faut un moyen pour remettre en contact avec l'oxygène libre les formes possédant le pouvoir d'accumuler une réserve d'oxygène solide, dont elles peuvent vivre quelque temps et se développer aux endroits où, par suite de l'absence de cet élément, les aérobies ne peuvent se maintenir. Eh bien, y-a-t'il, pour atteindre ce but, un meilleur moyen que la production de gaz? Il n'y a pas d'autre raison, à mon avis, que la nécessité d'absorber de nouveau de l'oxygène libre, après que la réserve en a été consommée, qui fait que les gaz de fermentation poussent à la surface des liqueurs les zooglées bactériennes ou la mousse de levûre. Cette nécessité n'explique-t'elle pas d'ailleurs suffisamment le fait autrement incompréhensible que précisément l'hydrogène, qui réclame une si grande dépense d'énergie pour prendre naissance, est plus encore que l'acide carbonique le produit caractéristique des si nombreuses fermentations bactériennes?

Mais ici nous nous heurtons à une contradiction apparente. J'ai décrit le ferment butylique comme complètement anaérobie. J'ai montré que la fermentation butylique et le développement du ferment cessent au contact de l'oxygène. L'acide carbonique et l'hydrogène de cette fermentation devraient-ils néanmoins servir à amener le ferment en

---

[1]) Je ne parle ici que des êtres anaérobies de la première classe mentionnée pag. 43. Note 1. Les anaérobies de la putréfaction des peptones etc. restent hors de considération.

présence de cet oxygène qu'il redoute? Je réponds à cette question, qui longtemps m'a créé des difficultés considérables, de la manière la plus franchement affirmative, et j'appuie ma réponse sur les arguments suivants.

Nous avons toujours supposé dans les considérations précédentes sur la fermentation butylique que le corps fermentescible était du moût, doué d'une affinité énergique pour l'oxygène. Nous avons vu que la vitalité et le pouvoir de multiplication du ferment butylique dans un moût de cette nature, saturé d'oxygène combiné, mais privé d'oxygène libre (où la levûre ordinaire périt après environ trente divisions cellulaires), sont indéfinis. Dans un volume déterminé cependant, après un certain nombre de divisions, ce développement doit cesser par défaut de nourriture. Mais il ne suit nullement d'autre part de cette puissance de développement indéfini dans des milieux nutritifs particuliers que la même chose doive avoir lieu dans les liquides de constitution si différente que l'on rencontre dans les stations naturelles des bactéries. Je parle ici avant tout de la boue des fossés et des infiltrations de l'humus. On ignore il est vrai les transformations que le ferment butylique pourra y provoquer, mais nous pouvons par analogie conclure avec beaucoup d'apparence de raison qu'il s'y développera également une fermentation donnant de l'alcool butylique, de l'hydrogène et de l'acide carbonique. Or, il est très-peu probable que ces liquides naturels aient au même degré que le moût le pouvoir de fixer de si grandes quantités d'oxygène; et le ferment butylique s'y conduit peut-être autrement envers l'oxygène libre et en réclame davantage. Ceci a lieu en tous cas dans des solutions nutritives artificielles dans lesquelles j'ai cultivé le ferment J'y ai réussi p. ex. avec de l'eau de conduite renfermant 1 % de peptone sec et ½ % d'empois d'amidon à une température assez basse, dépassant à peine 10 à 12° C. La culture avait lieu dans des ballons de Pasteur, où l'air avait accès. Le développement était très-lent, mais finalement de petits clostridiums avec spores étaient généralement

visibles et la présence d'alcool butylique évidente. L'hydrogène se laissait également démontrer. Mais ce qui est de la plus haute importance pour les considérations présentes, c'est le fait qu'une pareille solution se montre beaucoup moins propre au développement et à la fermentation dans mes ballons, c'est-à-dire à l'abri de l'air, que dans des ballons ordinaires, où l'oxgène avait accès à travers la fermeture suivant le dispositif de Pasteur. Dans ce milieu il fallait donc une bien plus grande quantité d'oxygène au ferment butylique que dans le moût; et il en sera donc bien encore ainsi, sans le moindre doute, pour la boue et les infiltrations de l'humus. Il est donc certain que dans leurs stations naturelles les anaérobies ont besoin de plus d'oxygène qu'on ne le croirait d'après les résultats des expériences avec les moûts artificiels, riches en sucre et en peptones.

Je crois donc qu'il n'y a pas contradiction entre ces phénomènes d'anaérobiose obligatoire et l'explication que je donne de la fonction fermentative Dans l'anaérobiose la production de gaz a également pour but de pousser l'agent fermentateur vers l'oxygène, qui le rend capable, quand la pesanteur ou des courants l'entraînent de nouveau dans les couches profondes, de fermenter et de croître avec une nouvelle énergie Il n'y a que quelques liquides déterminés, rarement représentés dans la nature, qui permettent au ferment butylique obligatoirement anaérobie d'employer à son rajeunissement, grâce à son pouvoir de réduction, de l'oxygène combiné. La levûre de bière ne possède pas ce pouvoir.

Je ne me hasarderai pas à exprimer un avis sur la signification biologique de la production d'alcool butylique. Je crois cependant avoir un idée plus nette de l'utilité de la production d'alcool éthylique par la levûre de bière. J'espère y revenir à une autre occasion.

§ 12. Généralités sur l'anaérobiose, la fonction réductrice et la fermentation.

Pour bien comprendre ce qui a été dit § 11 et ce que je me propose de traiter à présent, c'est-à-dire un sujet passablement compliqué, il est nécessaire que je répète certains faits dont il a déjà été antérieurement question. Je devrai surtout appeler l'attention sur les deux formes très-différentes d'anaérobiose facultative, qui n'ont pas été suffisamment distinguées jusqu'ici, même par les meilleurs physiologistes.

La première de ces formes peut être appelée l'*anaérobiose facultative permanente,* l'autre étant *l'anaérobiose facultative temporaire.* La levûre alcoolique est anaérobie facultative temporaire; le ferment lactique industriel est anaérobie facultatif permanent, ou plus brièvement anaérobie facultatif. J'ai déjà à plusieurs reprises, dans le cours de ce travail, fait remarquer que la levûre alcoolique ne peut, même dans les conditions de nutrition les plus favorables, par exemple dans du moût, donner que quelques multiplications cellulaires, mais cesse de croître si l'oxygène lui fait défaut. Les cellules finissent d'ailleurs par mourir si elles sont maintenues à l'abri de l'air, en montrant des phénomènes de rupture très-caractéristiques. Le bourgeonnement et les phénomènes de fermentation qui l'accompagnent sont provoqués par l'existence d'une réserve d'oxygène solide et combiné; du moment que cette réserve est consommée la croissance et en même temps la fermentation cessent; la mort n'arrive que si la privation d'oxygène est de plus longue durée. Le *Mucor racemosus* se comporte absolument de même, sauf que le besoin d'oxygène est plus grand chez cette moisissure que chez la levûre alcoolique.

Pour montrer clairement chez la levûre l'existence du phénomène en question, le plus simple est de procéder comme suit.

On remplit de moût deux de mes ballons butyliques et l'on rend la matière exempte d'oxygène par l'ébullition. On ajoute alors de la levûre de bière en culture pure aux

deux ballons. Le premier n'en reçoit qu'une faible trace qu'on y laisse tomber au moyen d'un fil de platine court et épais. Le second ballon est additionné d'une plus forte quantité de levûre. Si on expose les deux ballons à une température de 28° C., la différence entre leur contenu à l'un et à l'autre est déjà très-considérable au bout de 24 à 48 heures. Tous deux ont commencé à fermenter; mais le phénomène cesse complètement, par suite du manque d'oxygène, dans la ballon qui n'a reçu que quelques cellules isolées. Dans le deuxième ballon au contraire, sous l'influence de la réserve d'oxygène introduite en même temps que les cellules, la fermentation a été complète.

J'ai moi-même donné la forme ici décrite à cette expérience. Le principe toutefois en été imaginé par M. Pasteur, qui a conseillé à son élève M. Cochin d'employer à cet effet un appareil particulier, formé de ballons de verre réunis les uns aux autres [1]).

J'ai également fait construire des appareils de cette nature; mais je me suis heurté à de nombreuses difficultés, car il est presque impossible d'éliminer même par une ébullition patiente et l'introduction d'hydrogène la totalité de l'oxygène. La vapeur ne peut s'échapper facilement des chambres contigues de l'appareil. L'emploi des ballons butyliques, qui sont si propres à réaliser un milieu privé d'air, permet d'expérimenter sur de grandes quantités de moût libre d'oxygène, où quelques cellules de levûre isolées ont bientôt consommé leur réserve solide de cet élément. Je crois que les brèves considérations qui précèdent auront suffisamment élucidé pour ce qui nous regarde la signification de l'anaérobiose temporaire de la levûre alcoolique.

Nous avons dit que l'anaérobiose facultative permanente se rencontrait chez le ferment lactique industriel. Elle est caractérisée par ce que dans les milieux nutritifs appropriés il

---

[1]) *Ann. de Chimie et de Physique*, page 312, 1880.

semble exister une indépendance complète du ferment à l'égard de l'oxygène libre. J'ai réussi à faire entrer en fermentation lactique de grandes quantités de vinasse renfermant du saccharose, l'air en ayant été chassé par ébullition, rien qu'en y introduisant une portion minime du ferment. Le phénomène fut accompagné d'un dégagement si énorme d'acide carbonique, que seul l'examen microscopique a pu me convaincre de l'absence de fermentation alcoolique. Or il importe de remarquer pour notre objet qu'en premier lieu le ferment lactique développe une fonction réductrice particulièrement intense; et qu'ensuite je n'ai pu réussir à provoquer une croissance évidente du ferment dans un milieu privé d'oxygène, si des corps réductibles faisaient complètement défaut. Je crois donc que dans ce cas aussi de l'oxygène doit être fourni de temps en temps, et que la fonction fermentative peut être utile à ce point de vue.

On pourra donc, d'après ce qui précède, exposer brièvement comme suit la relation entre le pouvoir réducteur et les trois classes d'anaérobies [1]):

Anaérobiose temporaire: La fonction réductrice peut faire défaut (ex: la levûre alcoolique) ou se rencontrer (ex: le *Granulobacter Polymyxa*).

Anaérobiose facultative permanente: La fonction réductrice est toujours très-développée (ex: le ferment lactique industriel).

Anaérobiose obligatoire: La fonction réductrice est toujours vigoureuse (ex: le ferment butylique) [2]).

Examinons maintenant d'encore un peu plus près la relation entre les fonctions fermentative et réductrice.

On a prétendu que toute cellule vivante pouvait dans certaines circonstances développer un pouvoir réducteur. S'il s'agit, comme dans le cas présent, d'un effet sensible au dehors de la cellule, cette affirmation est incontestablement erronée.

---

[1]) Voir F. Cahen, Ueber das Reductionsvermögen der Bacterien, *Zeitschr. f. Hygiene*. Bd. II. p. 386, 1887.

[2]) Voir Note 1, pag. 59.

Elle n'est pas même toujours exacte pour les bactéries, car il y a des espèces chez lesquelles des expériences diverses et multipliées n'ont jamais pu faire constater de fonction réductrice. Je rappellerai par exemple les bactéries des Papilionacées. On pourrait croire que la fermentation est intimement liée comme phénomène physiologique à des processus de réduction, mais ceci non plus n'est pas toujours vrai. Outre la levûre de bière, je connais encore quelques bactéries de fermentation incapables de réduire l'acide indigosulfurique et les nitrates [1]).

Je soutiens au contraire, sur la foi de mes observations, encore peu nombreuses il est vrai, et d'accord avec ce qui précède, que tous les organismes obligatoirement anaérobies et tous les anaérobies facultatifs possèdent des propriétés réductrices. Je crois donc devoir admettre une dépendance réciproque et nécessaire entre l'anaérobiose vraie et la réduction. Il y a dépendance en ce sens que l'anaérobiose vraie, ininterrompue, n'est possible que si les organismes qui l'accomplissent sont réducteurs et disposent de matériaux nutritifs réductibles. On ne doit pas être tenté de croire superflu ce dernier membre de phrase, car la vie des vrais anaérobies est en effet possible sans qu'il y ait anaérobiose, mais ils emploient alors de l'oxygène libre et des matériaux nutritifs non susceptibles de réduction. J'en ai cité un exemple plus haut à propos du développement du ferment butylique en culture pure dans une solution de peptone et d'amidon, quand l'air a indubitablement quoique faiblement accès. J'ai fait ressortir que dans pareille solution l'élimination complète de l'oxygène par l'ébullition, par exemple, ne permet plus qu'un faible développement bien vite

1) Les nombreuses affirmations contraires relatives à la levûre alcoolique sont erronées et s'expliquent parce que les compagnons constants des levûres de la bière et du pain, savoir les ferments lactiques, appartiennent aux bactéries les plus puissamment réductrices. Les auteurs qui ont l'occasion de manipuler la levûre alcoolique en culture pure se convaincront sans peine de la vérité de ce que j'avance.

arrêté [1]). Or, je crois que dans ce dernier cas l'anaérobiose n'a pas lieu pour cette raison, que des substances réductibles font défaut ou ne sont présentes qu'à l'état de traces. Le moût au contraire en renferme de grandes quantités. L'exemple de la solution de peptone et amidon montre que la question est propre et prête à être expérimentalement examinée; il suffit que les expériences soient faites de telle manière que l'on ne fasse usage que de solutions artificielles, privées de peptone. Il y a sans doute ici une difficulté, qu'il ne serait pas très facile d'éviter si l'on voulait obtenir des fermentations aussi vigoureuses que dans les moûts de céréales. S'il y avait moyen d'isoler, comme des individus chimiques, les substances réductibles de ces moûts, on aurait réalisé dans cette direction un progrès important. Mais plusieurs indices semblent montrer que les peptones du malt jouent ici le premier rôle, et je dois observer que les peptones en général, et surtout ceux du malt, me semblent peu propres, à cause de leur propriété d'absorber un peu d'oxygène, à résoudre la question. Même le peptone sec du commerce permet d'observer dans certaines circonstances une faible absorption d'oxygène sans qu'il y ait des germes organisés en présence. L'expérience citée ci-dessus, avec le peptone et l'amidon, substances qui permettent encore une faible croissance du ferment butylique, perd il est vrai de sa valeur par les circonstances signalées, mais si l'on admet la théorie ici défendue, la croissance observée s'explique par l'oxygène combiné au peptone, c'est-à-dire par l'existence d'une substance réductible.

Je rassemblerai en terminant en un court résumé mes idées sur la relation entre fermentation, anaérobiose et fonction réductrice. J'établis ainsi les thèses suivantes.

1. Il y a trois différentes formes d'anaérobiose, savoir

[1]) Le faible développement qu'on observe s'explique peut-être par de l'oxygène combiné au peptone, et impossible à éliminer par ébullition.

1° l'anaérobiose facultative vraie; 2° l'anaérobiose facultative apparente ou temporaire; 3° l'anaérobiose obligatoire. [1])

2. L'*anaérobiose facultative*, celle du ferment lactique industriel par exemple, est caractérisée par l'indépendance à l'égard de l'oxygène libre, quand il y a en présence des matériaux nutritifs susceptibles de réduction.

L'*anaérobiose temporaire*, telle que celle du *Mucor racemosus*, des levûres alcooliques et de quelques bactéries de fermentation, telles que le *B. coli*, le *Photobacterium phosphorescens*, repose sur la présence d'une réserve d'oxygène combiné dans les cellules, permettant chez les levûres alcooliques actives un petit nombre (vingt à trente) de divisions cellulaires, avant que le contact avec l'oxygène soit de nouveau nécessaire. Si cela n'arrive pas, les cellules meurent peu à peu, alors même qu'il y a abondance de nourriture susceptible de réduction, renfermant de l'oxygène lâchement combiné.

L'*anaérobiose obligatoire*, comme celle du ferment butylique, réclame l'absence complète d'oxygène libre et la présence de matériaux nutritifs susceptibles de réduction.

3. Les fonctions fermentative et réductrice sont indépendantes l'une de l'autre. Cela résulte de ce que la levûre alcoolique temporairement anaérobie fermente sans réduire, tandis que la bactérie lumineuse le *Photobacterium phosphorescens*, fermente et réduit en même temps.

4. La fermentation peut accompagner les trois formes de l'anaérobiose, et ne fait défaut que chez les organismes absolument aérobies.

5. L'anaérobiose facultative vraie et l'anaérobiose obligatoire sont inséparables de la présence de substances nutritives réductibles.

6. La fonction réductrice peut se rencontrer combinée avec toutes les formes de l'anaérobiose, ainsi qu'avec l'aérobiose complète.

---

[1]) Et cette dernière encore sous deux formes distinctes.

7. Les anaérobies facultatifs et les anaérobies obligatoires peuvent, en l'absence de combinaisons assimilables en même temps que réductibles, ou bien en présence de composés réductibles mais non assimilables, vivre et se développer en apparence comme des aérobies. Cela veut dire qu'ils réclament alors de l'oxygène libre, mais de faible tension.

De toutes ces thèses la dernière enfin est la moins bien établie, mais elle est, comme nous l'avons vu, de la plus haute importance pour la signification biologique des fermentations.

8. La fonction fermentative est nécessairement accompagnée de production de gaz. Quand cela n'a pas lieu on ne peut employer la dénomination de fermentation. La fermentation a pour but, par la production de gaz, d'entraîner jusqu'en contact avec l'oxygène les agents de fermentation appartenant à une des trois classes anaérobies citées. L'optimum fonctionnel de la tension d'oxygène est, pour les anaérobies obligatoires, quand il y a des substances nutritives réductibles en présence, égal à 0; quand il n'y en a pas, il est supérieur à 0, mais inférieur à la solubilité correspondante de ce gaz sous la pression atmosphérique normale.

Laboratoire de bactériologie
de la Fabrique néerlandaise de levûre à Delft.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES SYSTÈMES HÉTÉROGÈNES FORMÉS DE UN À QUATRE CORPS, Y COMPRIS LA DÉCOMPOSITION CHIMIQUE

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

J'ai essayé pour la première fois en 1887 [1]) de classer systématiquement les équilibres hétérogènes d'après le rapport entre le nombre des phases et des constituants. J'ai tâché à la même occasion de rendre possible par des représentations graphiques appropriées un aperçu général des équilibres dans les systèmes formés de un à trois corps.

L'étude ultérieure des systèmes de deux ou trois substances ($I + Cl$: Stortenbeker, $Ca\,Cl_2 + H_2O$: Roozeboom, deux sels + de l'eau: Meyerhoffer, Schreinemakers, van der Heyde) a confirmé depuis l'utilité de cette méthode, et a permis de la développer plus complètement dans certains points de détail.

J'ai montré ensuite, dans le courant de l'année précédente [2]), comment les divers types d'équilibre peuvent se déduire, dans leurs caractères généraux et leur dépendance réciproque, des lois du potentiel thermodynamique.

Il nous manque encore pour bien des cas spéciaux des exemples appropriés; mais nous avons cependant déjà pu acquérir une idée d'ensemble des phénomènes.

Le développement de cette idée s'est fait peu à peu. Si l'on veut appliquer avec fruit les résultats généraux obtenus à de nouveaux exemples, il sera nécessaire d'examiner encore d'un peu plus près certains points que l'on n'a pas ou incomplètement pris en considération jusqu'ici.

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. Tome VI, 262.

[2]) *Arch. néerland.*, XXVII. p. 78.

Je signalerai à ce point de vue:

l'extension de la méthode de représentation graphique des équilibres hétérogènes à des systèmes de *quatre* corps;

la démonstration de leurs relations avec des systèmes de trois substances et moins;

la détermination de la place exacte à attribuer à des systèmes permettant la substitution ou la double décomposition;

l'établissement d'une règle, suivant laquelle doit se faire le choix des constituants d'un système.

I. Représentation graphique.

1. Il ne peut y avoir, dans les systèmes formés d'une seule substance, de différence dans la composition des diverses phases en équilibre les unes avec les autres. La représentation se trouve donc réduite à l'indication de la tension d'équilibre à diverses températures. Elle consiste en une série de courbes de tension pour les équilibres de deux phases, courbes qui peuvent se rencontrer trois à trois en des points triples. Ces points donnent les conditions d'équilibre pour la coëxistence de trois phases. Les courbes partagent le plan p, t en champs où chaque phase existe seule.

2. Dans des systèmes de deux substances, *A* et *B*, il vient, aux deux variables déjà existantes, s'en ajouter une troisième, la composition. Le mieux, d'accord avec ce qui précède, c'est de représenter les équilibres de chaque substance à part dans un plan p, t, et de placer parallèlement les deux plans à une distance arbitrairement choisie (fig. 1). Soit 1 ou 100 cette distance. Rapportons à 1 ou 100 molécules totales la composition des phases formées de *A* et *B*. On pourra représenter dans l'espace entre les deux plans à la fois la composition, la

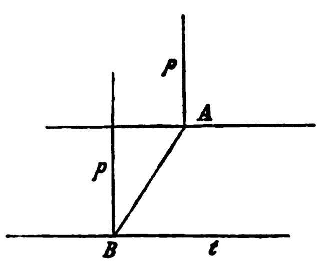


Fig. 1.

tension d'équilibre et la température de tous les états d'équilibre possibles.

Si l'on développe cette représentation on verra que les équilibres de deux phases s'expriment par des surfaces, ceux de trois phases par des courbes dans l'espace, et ceux de quatre phases par des points. Pour ce qui concerne les phases de composition variable (mélanges gazeux, liquides ou solides) on ne peut guère en exprimer qu'une seule à la fois. On choisira donc de préférence la phase liquide; car des mélanges solides sont plus rares et le plus souvent on néglige dans les expériences la composition des mélanges gazeux. Si toutefois cette composition était connue, on pourrait en combiner la représentation avec celle de la phase liquide d'une manière que j'indiquerai à une autre occasion.

On peut, outre la représentation dans l'espace, employer évidemment aussi une projection horizontale ou verticale; c'est-à-dire une représentation où l'on néglige la tension ou la concentration.

3. J'ai proposé, dans mon travail précédent, de représenter la composition de systèmes de *trois* corps par des points situés dans l'intérieur d'un triangle rectange isocèle (fig. 2).

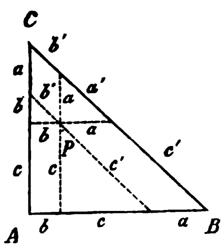


Fig. 2.

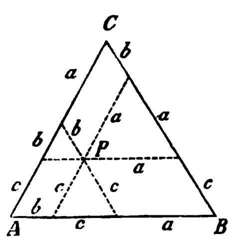


Fig. 3.

J'ai préféré ce mode de représentation à un autre mode proposé par M. Willard Gibbs, qui voulait exprimer la composition par des perpendiculaires aux côtés d'un triangle équilatéral.

Mais si un système de trois corps est une sous-classe d'un système plus étendu de quatre corps, il nous faudra, comme

nous le verrons, nous en tenir nécessairement au triangle équilatéral. Je donne dans ce cas la préférence à une représentation telle que celle de la fig. 3, où les distances du point *P* sont mesurées dans des directions parallèles aux côtés du triangle. Selon qu'on les détermine par les ordonnées *a* et *b*, ou *b* et *c*, ou *c* et *a*, on pourra prendre comme origine les points *C*, *A* ou *B*. La somme des trois ordonnées *a*, *b* et *c* est alors toujours égale au côté du triangle, que l'on peut donc poser égal à 1 ou à 100. On conserve ainsi la même échelle de mesure pour la composition des phases ternaires (dans l'intéreur du triangle) et pour celle des phases binaires (sur ses côtés).

A ce dernier point de vue la fig. 2 est même moins commode que la fig. 3. Car dans la première les compositions des phases binaires de *B* et *C* doivent se mesurer d'après une échelle *BC*, $\sqrt{2}$ fois plus grande que celle appliquée aux autres phases binaires, que l'on mesure sur *AB* ou *AC*, et aux phases ternaires, que l'on peut mesurer parallèlement à ces côtés [1]).

L'avantage de la rapidité dans la mesure et la lecture des ordonnées *b* et *c*, quand on emploie le papier au millimètre ordinaire, fera donner à la fig. 2 la préférence, du moment que le choix du mode de représentation reste libre.

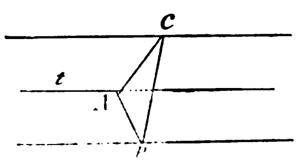


Fig. 4.

On peut maintenant, dans une direction perpendiculaire au plan du triangle, représenter soit la température soit la pression. Si l'on se décide pour la température, on obtient dans l'intérieur du prisme triangulaire (fig. 4) une

[1]) Il va de soi que dans la fig. 2 comme dans la fig. 3 on peut également prendre pour origine les points *C* et *B*. L'une des ordonnées que l'on place alors parallèlement à *BC* (*c'*,*b'*) doit être également mesurée suivant la plus grande échelle.

représentation des états d'équilibre entre les trois corps à des températures différentes, mais sous pression constante. Les trois plans latéraux expriment les équilibres entre les substances prises deux à deux.

On pourra également employer, dans bien des cas, à côté de la représentation dans l'espace, une projection sur une section *A B C*.

4. Il est indiqué d'avance, dans le cas de systèmes de *quatre* corps, d'exprimer la composition des phases qu'ils constituent par des points à l'intérieur d'un tétraèdre régulier. Si l'on mesure de nouveau les distances de ces points aux plans latéraux non par des perpendiculaires, mais dans des directions parallèles aux arêtes, la somme des ordonnées *a*, *b*, *c*, *d* (fig. 5) est égale à l'arête du tétraèdre. Si donc nous égalons celle-ci à 1 ou à 100, nous disposons de la même échelle pour la représentation des phases quaternaires à l'intérieur du tétraèdre, comme pour celle des phases ternaires sur ses plans latéraux (fig. 3) et des phases binaires sur ses arêtes mêmes.

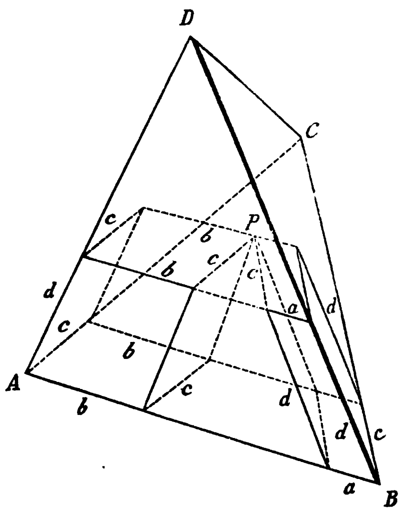


Fig. 5.

Cette même méthode nous permet encore la représentation la plus simple de la figure de projection sur un des plans latéraux, ce qui, dans bien des cas, suffira, sans construction de tétraèdre, à donner une idée générale des phénomènes. Dans pareille projection (fig 6), trois axes sont raccourcis dans le rapport $3 : \sqrt{3}$. On peut maintenant égaler à 1

(ou à 100) ces trois axes (AD', BD', CD') ou les trois autres. Le premier choix est le meilleur, car l'usage à faire des axes de longueur différente est réduit alors à un minimum. On n'en a besoin que pour la représentation de la phase ternaire ABC et des phases binaires AB, AC, BC. Il y a plus. On peut dans bien des cas choisir le plan de projection ABC de telle manière que l'on se passera sans peine de ce plan pour représenter les équilibres. Ainsi quand D représente de l'eau et A, B, C trois sels, chacun des plans ABD, ACD, BCD renfermerait les équilibres de deux sels et de l'eau; mais à des températures suffisamment basses il n'y a sans nul doute pas d'équilibre réalisable entre les trois sels seuls, sans qu'il y ait de l'eau en présence. En effet, la représentation des équilibres entre quatre corps n'est applicable qu'à une température et sous une pression déterminées. L'influence de ces deux variables ne peut être exprimée que par une série de tétraèdres séparés.

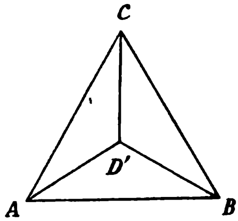


Fig. 6.

5. Dans un système de *cinq* corps et davantage, la composition des phases qui les renferment tous ne peut plus être exprimée, et il faut donc dans ce cas renoncer à une représentation graphique.

6. Je dois encore expressément observer que pour ce qui concerne la représentation de la composition de systèmes de deux à quatre corps, quand il s'agit de phases renfermant les divers constituants en proportion diverse, cette composition ne peut être exprimée que par la teneur en chaque constituant. La manière dont ces constituants sont distribués dans chaque phase homogène n'est nullement indiquée. Il reste en conséquence indécis, dans des mélanges liquides et gazeux, si les constituants sont combinés et dans quelles proportions, et en quelle quantité une combinaison déterminée se trouve représentée dans le mélange. C'est ainsi que, suivant les lois

de l'équilibre hétérogène, l'équilibre entre le soufre solide ou liquide et sa vapeur sera, à chaque température, complètement déterminé ; mais cela ne préjuge rien au sujet de la grandeur et de la distribution des molécules de soufre dans la vapeur.

C'est ainsi que la composition du mélange liquide et gazeux de *I* et *Cl*, en équilibre avec de l'*I Cl* ou $I\,Cl_3$ solide, est complètement déterminé à une température quelconque. Mais il faudra encore spécialement déterminer, pour chaque mélange, la distribution des diverses espèces de molécules. Elle sera soumise aux lois de l'équilibre homogène. Il faut donc, pour résoudre ce problème, connaître les espèces de molécules en présence.

II. Choix des constituants.

7. Si l'on veut faire un usage justifié des représentations graphiques que je viens de décrire, et les appliquer à des cas d'équilibre déterminés, il faudra avant tout faire un choix prudent des substances qui constitueront le système à étudier. Dans bien des cas ce choix sera très-facile ; mais je crois cependant nécessaire, pour donner une idée nette de la chose, de considérer d'un peu plus près certains cas particuliers. On en arrivera ainsi plus aisément à concevoir la manière dont il faut considérer les systèmes dans lesquels s'accomplit une décomposition chimique. Ceci posé, les substances que l'on envisage comme constituants d'un système, doivent satisfaire aux trois conditions suivantes :

1. Leur nombre doit être le plus petit possible.
2. Elles doivent pouvoir entrer dans le système en proportions variables.
3. Elles doivent se mettre, dans les conditions de l'expérience, en équilibre réel.

La condition 1 simplique qu'il ne peut y avoir parmi les constituants de corps formés de la réunion de deux ou plusieurs autres. Un système qui renferme *HI*, *H* et *I* n'est donc for-

mé que des constituants *H* et *I*, du moment que *H I* peut prendre naissance, dans les conditions où l'on opère, aux dépens de *H* et *I*.

Il résulte d'autre part de la condition 2 qu'à la température ordinaire par exemple, un système composé de H_2O et *Na Cl* ne comprend que ces deux constituants, et non par exemple les quatre éléments. En effet, les combinaisons en jeu ne se décomposent pas, et les variations de température et de pression ne peuvent donc provoquer une distribution différente de leurs éléments entre les phases existantes.

Mais si à la température ordinaire on ajoutait par exemple de l'hydrogène et de l'oxygène, il faudrait, à côté de l'eau, considérer encore ces deux nouvelles substances comme faisant partie du système. En effet, elles ne se combinent pas à la température ordinaire pour donner de l'eau (condition 3).

Si l'on prend en considération les trois conditions qui précèdent, il ne sera pas bien difficile dans la plupart des cas de faire un choix approprié des substances constituantes.

8. Il suit de tout ce que je viens de dire que le nombre des constituants d'un système déterminé peut être réduit ou augmenté lorsqu'on fait varier les conditions d'expérience. C'est ainsi par exemple que le système nommé en dernier lieu serait réduit de quatre à trois constituants, du moment que l'on atteint une température telle que *H* et *O* se mettent en équilibre avec H_2O. Ce dernier corps cesserait alors d'exister comme constituant particulier. Des cas de cette nature se rencontreront, en général, dans tous les systèmes montrant entre quelques-uns de leurs constituants un équilibre instable.

Inversément le système H_2O et *NaCl* serait, à une température suffisamment élevée, transformé en un système de trois, éventuellement de quatre corps. C'est ainsi encore que le système H_2O et SO_3 passerait au système de trois constituants H_2O, SO_2, *O* etc. Des exemples d'augmentation du nombre des constituants se rencontreront souvent quand on élève la

température. Mais les recherches faites dans cette direction sont encore peu nombreuses, surtout pour ce qui concerne les systèmes hétérogènes.

9. On peut également faire dans certaines circonstances un choix tel que le nombre des constituants soit plus grand ou plus petit, selon la valeur des proportions dans lesquelles les constituants se mélangent. Tout système d'un ordre plus élevé peut en effet être considéré comme une série continue de systèmes d'ordre inférieur, tout tétraèdre comme une série de triangles, tout triangle comme une série de droites, toute droite comme une série de points. Si donc on ne fait porter les expériences que sur certains rapports de mélange, une partie déterminée d'un système de quatre corps peut être aussi considérée comme un système de trois corps, etc.

On peut choisir par exemple. dans les systèmes formés de I et Cl, les rapports de mélange $I\,Cl$ ou $I\,Cl_3$. L'évaporation des deux corps solides est soumise aux mêmes lois que celle d'un corps solide unique, malgré que la vapeur ne soit pas formée de molécules uniformes. Aussi longtemps que la proportion $I\,Cl$ ou $I\,Cl_3$ reste réalisée sous forme de vapeur, l'équilibre sera représenté graphiquement dans un plan p, t (fig. 1), passant par le point de la droite AB qui exprime la composition $I\,Cl$ ou $I\,Cl_3$. Du moment toutefois que la vapeur change de composition (en précipitant une solution, p. ex.), il devient clair que l'équilibre envisagé n'était qu'un cas particulier d'un équilibre de *deux* substances.

On peut s'y prendre de même dans les systèmes de trois corps. Considérons par exemple les équilibres d'un système formé de $H\,Cl$, H_2O et $Fe_2\,Cl_6$, et représentons-les par la fig. 4. Nous pourrons prendre sur la droite $A\,B$ un point D tel qu'il exprime la composition correspondant à $Fe_2Cl_6.12H_2O$. Une droite telle que $C\,D$ donnera alors, parmi toutes les proportions de mélange possibles entre les trois constituants, celles qui peuvent résulter de $H\,Cl$ et $Fe_2\,Cl_6\,.\,12\,H_2O$. Un plan

parallèle à l'axe des températures pourrait donc représenter l'équilibre de ce système, que l'on pourrait ainsi considérer comme un système de deux corps, jusqu'au moment où le rapport $Fe_2\,Cl_6 : H_2O = {}^1/_{12}$, réalisé dans une phase quelconque, serait troublé par l'apparition d'une phase nouvelle.

Il en est de même pour les équilibres entre sels doubles et solution aqueuse. Aussi longtemps que le sel double demeure soluble sans décomposition, ce sel peut être considéré comme un constituant unique; mais du moment qu'il cesse d'en être ainsi, on s'aperçoit de nouveau que ce système n'est qu'une partie déterminée d'un système de trois corps. Il est évident, d'après ces considérations, que le dédoublement éventuel d'un corps dissous en ses ions n'augmente pas le nombre des constituants [1]), aussi longtemps que le rapport des ions n'est pas modifié par l'apparition d'une phase gazeuse ou d'une nouvelle phase liquide, ou qu'un ion s'élimine à l'état solide.

10. Même au cas où le nombre des constituants reste invariable, il peut arriver que selon l'étendue à donner aux recherches on puisse choisir indifféremment les constituants du système. C'est ainsi que les équilibres connus jusqu'à présent entre les hydrates solides et les solutions de l'acide sulfurique se laissent tous reconstruire avec H_2O et $H_2\,SO_4$ comme constituants. Si l'on se propose toutefois d'envisager l'ensemble des phénomènes possibles, il vaudrait mieux choisir pour constituants H_2O et $S\,O_3$. Le choix n'importe guère quand il s'agit de représenter les équilibres connus, mais ceux-ci ne constituent qu'une fraction des équilibres possibles.

C'est ce qui arrive encore pour les systèmes formés d'eau et de deux sels. Il sera indifférent dans beaucoup de cas que

1) D'où il résulte que le nombre des constituants d'une phase homogène, considérée isolément, peut dépasser le nombre des constituants de l'équilibre hétérogène.

l'on choisisse comme constituants les sels anhydres ou des hydrates déterminés.

On s'aperçoit sans peine que dans tous les cas de cette nature la forme générale de la représentation graphique reste la même. Mais si l'on ne choisit pas comme constituants les corps les plus simples possibles, le système examiné devient simplement un cas particulier d'un système plus général quoique du même ordre. Les considérations de nature pratique devront alors décider si on le représentera oui ou non comme un tout.

III. Systèmes présentant la décomposition chimique.

11. Dans mon premier travail sur l'application de la règle des phases à la classification des équilibres hétérogènes, je ne me suis occupé que des équilibres chez lesquels tous les corps d'un système peuvent résulter les uns des autres par combinaison ou par décomposition. J'ai alors négligé à dessein les équilibres qui permettent entre leurs constituants la substitution ou la double décomposition. J'ai traité depuis ce point dans mes leçons, mais je n'ai encore rien publié à ce sujet. M. Meyerhoffer, dans l'intervalle, a énoncé dans sa brochure sur la règle des phases qu'un système de quatre constituants avec double décomposition doit être considéré comme un système de trois constituants seulement, ce qui est exact.

Mais il nous faut considérer de plus près la place à attribuer aux systèmes, chez lesquels il peut y avoir substitution ou double décomposition

12. Examinons d'abord les équilibres de substitution, et soit comme exemple l'équilibre

$$KI + Cl = KCl + I.$$

Il y a ici quatre constituants en présence, que l'on pourrait introduire en proportions variables dans le système,

mais dont le rapport peut se modifier ultérieurement par substitution. Dans une phase homogène (fondue ou dissoute) cet équilibre devrait être considéré comme com posé de quatre substances.

Cependant il n'y a que *trois* variables indépendantes dont dépend la composition des phases de cette nature, savoir les trois éléments *K*, *Cl*, *I*. Mis en présence en proportions telles que toute la quantité de *K* disponible rencontre de l'*I* ou du *Cl* en quantité suffisante pour s'y combiner, ils produiront un équilibre entre *K Cl*, *KI*, *Cl* et *I*, répondant dans les conditions de l'expérience aux lois de l'équilibre homogène. Du moment que ces lois sont bien connues, la distribution des quatre substances est également déterminée pour un mélange homogène quelconque. Il suffit que la température et la pression soient données, ainsi que la composition, exprimée en ses trois constituants les plus simples *K*, *Cl*, *I*.

Quand donc les quatre substances en question, réparties sur plusieurs phases, se rencontrent de manière à former un système hétérogène, il suffira, pour représenter graphiquement les différentes phases, de construire un triangle, dont les sommets expriment les trois constituants élémentaires. Les combinaisons *K Cl* et *K I* sont alors représentées par les points *D* et *E*, placés sur les côtés. On voit immédiatement que, dans cette figure, on représentera par un point dans l'intérieur du quadrilatère *D E B C* tout système qui n'admet que *KCl*, *KI*, *Cl*, *I* comme constituants libres. Les systèmes de cette nature ne représentent donc qu'une fraction des équilibres que peuvent réaliser les éléments *K*, *Cl*, *I*. Il reste encore, en effet, les équilibres renfermant *K*, *K Cl*, *K I* (triangle *A D E*).

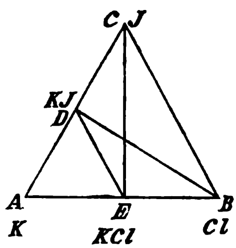


Fig. 7.

On pourrait objecter contre le choix de *K* comme troisième constituant. Il y a des circonstances en, effet, dans lesquelles

la décomposition par substitution est possible, et où ce corps ne peut encore être en équilibre avec $K\,Cl$ et $K\,I$. On serait donc tenté de dire qu'il ne suffit pas aux conditions 2 et 3 du § 7.

Dans d'autres conditions cependant les équilibres du triangle $A\,D\,E$ peuvent bien réellement se réaliser, et la représentation des équilibres entre $K\,Cl$, $K\,I$, Cl et I dans le quadrilatère $C\,D\,E\,B$, pris sur le triangle $A\,B\,C$, reste donc bien la méthode la plus rationnelle, si l'on veut se rappeller les relations qui lient les équilibres aux trois constituants les plus simples.

Mais si l'on néglige ces relations et si l'on considère isolément les équilibres entre les quatre substances de l'équation de substitution, on pourra néanmoins considérer ces systèmes comme composés de *trois* substances, choisissant trois des quatre corps, peu importe lesquels. Il faut alors régulièrement, pour représenter complètement tous les rapports de mélange, deux couples de trois combinaisons, telles que

$$K\,Cl,\ I,\ K\,I \text{ avec } K\,Cl,\ I,\ Cl.$$

ou

$$K\,I,\ Cl,\ K\,Cl \text{ avec } K\,I,\ Cl,\ I.$$

Chaque couple de trois constituants comprend en effet deux triangles formant ensemble le quadrilatère $D\,E\,B\,C$. Chacune d'elles est formée de deux constituants, qui peuvent se décomposer en présence de l'un ou de l'autre des produits de la décomposition.

Inversément tout point du quadrilatère appartient à deux triangles. Le système dont il exprime la composition peut donc être considéré comme constitué lui-même par deux systèmes de trois corps. Cela provient de ce que chaque point n'exprime que la composition totale d'une phase et non les détails de distribution des quatre substances qui peuvent résulter par décomposition des trois corps primitifs.

Si toutefois l'on considère isolément, en dehors de toute relation avec les trois constituants élémentaires, les systèmes dans lesquels se rencontrent les quatre substances de l'équation de substitution, il n'y a plus de raison de donner au

quadrilatère *D C B E* la forme spéciale déterminée par la position des points *D*, *E* sur les côtés du triangle *A B C*, qui expriment les deux combinaisons du système. On pourra alors, pour des raisons de symétrie, donner au quadrilatère une forme régulière, ce qui est encore préférable pour la mesure et la lecture des ordonnées d'un point.

13. Tandis que chez les systèmes dont les quatre constituants peuvent par substitution se transformer les uns dans les autres, il y avait encore moyen d'indiquer *trois* constituants plus simples, il n'en est plus de même dans les systèmes de quatre corps, montrant la double décomposition.

Dans un système qui montre une double décomposition, telle que

$$6\,HCl + Sb_2\,O_3 = Sb_2\,Cl_6 + 3\,H_2\,O,$$

les constituants les plus simples seraient *H*, *O*, *Sb*, *Cl*. Mais ceux-ci donneraient un système de *quatre* corps. Et cependant les quatre substances de l'équation de décomposition doivent, tout comme dans le cas précédent, être envisagées dans l'équilibre hétérogène comme *trois* substances seulement. Cela provient d'un côté de ce que, de même que précédemment, tous leurs rapports de mélange peuvent résulter du groupement des corps trois à trois. Il suffit qu'il y ait décomposition en mesure convenable.

On peut également s'en convaincre par voie graphique; mais on s'apercevra en même temps d'une différence avec le cas précédent. Représentons à cet effet de nouveau la composition du système de quatre corps par un tétraédre (fig. 8), aux sommets duquel sont situés les constituants. Tout plan passant par un pareil tétraèdre comprendra des systèmes plus élémentaires d'un degré, et représentera donc des systèmes de trois constituants seulement. Menons ce plan par une arête *C D* et un point *E* de l'arête opposée. La vérité de ce que je viens de dire est maintenant évidente, car la coupe du tétraèdre est un triangle, dont les sommets expriment les trois constituants. Deux d'entre eux, *C* et *D*, sont ceux des sommets

du tétraèdre; les substances représentées par les deux autres sommets ont été remplacées par une combinaison exprimée par le point *E*. Menons de même un plan par les points *F*, *G*, *H* de trois arêtes qui se rencontrent en un même sommet. Le triangle *F G H* représente des systèmes dont les constituants sont trois combinaisons, savoir de *B* avec *A*, *C* ou *D*. Mais si le plan sécant est mené de manière à couper les

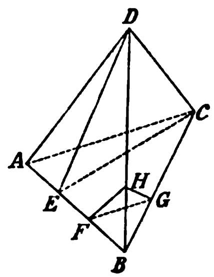


Fig. 8.

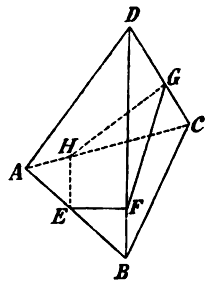


Fig. 9.

quatre arêtes du tétraèdre (fig. 9), il en résulte une section quadrangulaire. Les sommets en représentent toutes des combinaisons des constituants les plus élémentaires *A*, *B*, *C*, *D*. Si par exemple l'on supposait placés aux sommets les éléments *H*, *O*, *Sb*, *Cl*, le plan *E F G H* pourrait être choisi de manière que les points *E*, *F*, *G*, *H* correspondent aux combinaisons HCl, H_2O, $Sb_2\,Cl_6$, $Sb_2\,O_3$.

Le quadrilatère, de même que les triangles *C D E*, *F G H*, représente un système de trois corps. Mais dans les triangles les trois constituants dont on peut former toutes les proportions de mélange du système sont exprimés par les sommets. Ici au contraire — de même que dans les systèmes dont les quatre substances peuvent par substitution se transformer les unes dans les autres — il faut, pour la représentation complète, choisir parmi les quatre corps au moins deux séries de trois constituants.

Il y a cependant une différence entre les systèmes mon-

trant la substitution et ceux présentant la double décomposition. Les premiers peuvent également être considérés comme des parties incomplètes d'un système plus étendu de trois constituants plus simples. Les autres ne sont qu'une sousclasse d'un système de *quatre* constituants plus simples.

Si nous considérons un système, où s'opère la double décomposition, dans ses relations aux constituants plus élémentaires, le quadrilatère devrait prendre la forme correspondant à l'endroit du plan de section déterminé par la composition des combinaisons qu'expriment les sommets du quadrilatère.

Mais si l'on néglige ces relations du système avec ses constituants élémentaires, le plus pratique sera de le représenter par un quadrilatère régulier.

Cela sera même tout indiqué dans bien des cas particuliers, parce qu'une partie des constituants élémentaires ne peuvent jamais exister isolément. C'est ce qui a lieu, par exemple, dans les doubles décompositions des sels, pour les groupes négatifs (tels que SO_4, NO_3).

14. Les systèmes hétérogènes, où l'on peut voir s'opérer la substitution ou la double décomposition, doivent donc être considérés comme formés non de quatre mais de trois substances.

C'est ainsi encore qu'il y a des systèmes avec en apparence cinq constituants qui se laissent toutefois réduire à quatre. On peut considérer trois cas différents;

A. Quatre des cinq substances peuvent résulter deux à deux les unes des autres par substitution. De pareils systèmes prennent naissance, quand dans un système que l'on considérait comme formé de trois corps, et où il y avait substitution, est jointe une nouvelle substance qui ne prend pas part à la substitution. Le schéma obtenu sera une pyramide quadrangulaire (fig. 10), dont la base exprime le système de la substitution $A + C = B + D$, et au sommet duquel se trouve placée la substance additionnelle E.

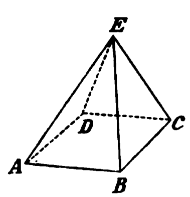


Fig. 10.

Un schéma analogue s'adaptera à la plupart des exemples, car on ne pourra réellement étudier d'une manière quelque peu approfondie de pareilles substitutions que si elles s'accomplissent dans un dissolvant quelconque. *E* sera donc bien souvent de l'eau.

Comme on peut considérer aussi le quadrilatère *A B C D* comme une partie d'un triangle, il faudrait envisager de même la pyramide quadrangulaire comme portion d'une pyramide triangulaire, dont les sommets représenteraient alors les quatre constituants les plus élémentaires du système.

B. On représentera de la même manière des systèmes permettant entre quatre des cinq substances la double décomposition. Mais on ne peut alors (en vertu de 13), considérer le quadrilatère *A B C D* comme portion d'un triangle, et la pyramide par conséquent comme portion d'une pyramide triangulaire.

M. Löwenherz a récemment [1]) ébauché l'étude de ces systèmes, dans le cas particulier de la double décomposition qui s'opère en présence de l'eau entre $Mg\,Cl_2$ et $K_2\,SO_4$. Il a employé à cet effet la représentation donnée fig. 10. *F* figure donc de l'eau, *A*, *B*, *C*, *D* les quatre sels. Si les recherches étaient complètes, elles devraient également comprendre les équilibres exprimés par la base de la pyramide, c'est-à-dire ceux entre les sels, sans l'intervention de l'eau.

La même représentation pourra s'appliquer à la quantité innombrable de doubles décompositions qui s'opèrent en présence d'un dissolvant (l'eau en particulier).

Il a été montré (en 4) que, pour représenter les équilibres de quatre corps que l'on peut exprimer dans un tétraèdre, la projection sur un des plans latéraux pourra rendra de grands services. Il en sera de même pour les systèmes décrits en **A** et **B**, qui doivent être représentés par des pyramides quadrangulaires. Il est à recommander de faire usage de la pro-

[1]) *Zeitschr. f. physik, Chem.* Bd. 13, p. 459.

jection sur la base quadrilatère, comme M. Löwenherz s'y est pris également.

C. On peut, en troisième lieu, se représenter le cas que les cinq substances se décomposent entre elles. Cela arrive quand un corps peut p.ex. prendre naissance aux dépens des quatre autres. On peut alors constituer le système entier aux dépens de ces quatre corps, et la représentation sous forme de tétraèdre suffit. Si, au contraire, les cinq substances peuvent se transformer deux à trois les unes dans les autres, on ne pourrait représenter un pareil système par un tétraèdre ou une pyramide quadrangulaire, mais par un double tétraèdre seulement. Si p. ex. la décomposition s'opérait suivant le schéma

$$A + B + C = D + E,$$

on choisirait A, B, C comme les trois sommets du plan commun des tétraèdres, et l'on placerait D et E aux sommets opposés. Je cite comme exemple d'un pareil système la décomposition

$$PbO + NH_4Cl = PbCl_2 + NH_3 + H_2O.$$

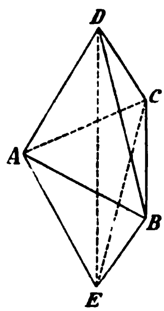


Fig. 11.

La figure peut être envisagée comme une combinaison de tous les systèmes de quatre corps que l'on peut tirer des cinq substances; les deux systèmes $ABCD$, $ABCE$ et les trois systèmes $ABDE$, $ACDE$, $BCDE$ forment ensemble la figure entière.

J'espère que le présent résumé servira d'excitant nouveau et poussera à l'étude des équilibres hétérogènes dans toute leur étendue, surtout chez les systèmes de quatre corps et spécialement quand ils présentent la double décomposition.

Leyde, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

SUR LA

LIMITE INFÉRIEURE DES SONS PERCEPTIBLES.

PAR

W. C. L. VAN SCHAIK.

On admet généralement, avec von Helmholtz, que le plus petit nombre des vibrations correspondant à la sensation d'un son déterminé, est d'environ 28 vibrations complètes par seconde. La limite inférieure des sons perceptibles à l'oreille humaine tombe donc environ sur le La_{-2}.

Il y a quelques années, M. Appunn a fait connaître certaines expériences, suivant lesquelles la limite en question serait située une octave et demie plus bas. Il avait employé à ce propos une lame d'acier large de 12 mm., à l'extrémité de laquelle était fixé un disque de 4 cm. de diamètre. Les vibrations de la lame étaient ainsi transmises à l'air ambiant. Comparées à celles de von Helmholtz, qui consacre à ce sujet particulier un chapitre de sa *Théorie physiologique de la musique*, ces expériences ne font pas encore douter bien vite aux allégations du grand physicien. Cependant le résultat déduit des expériences de M. Appunn commence à passer dans les traités [2]) et trouve déjà des applications. Il est temps, me semble-t-il, d'y faire les objections nécessaires.

On sait que von Helmholtz s'est également servi de disques vibrants pour l'étude des sons les plus bas perceptibles. Ces disques, de 5 cm. de diamètre, étaient fixés aux branches de grands diapasons. Le résultat obtenu a été iden-

---

[1]) Beiblätter der *Ann. der Physik und Chemie*, 1890, p. 362.

[2]) Wüllner, Lehrb. der Experimentalphysik. 1895, p. 164.

tique à celui de ses autres expériences. Or, les vibrations d'un diapason ont ceci de particulier que, si l'amplitude devient considérable, l'octave du son rendu se fait également entendre. Ce phénomène résulte de ce que les forces qui, dans ces conditions, ramènent le corps à sa position d'équilibre sont asymétriques par rapport à cette position [1]). Mais ces octaves de faible intensité n'auront pas troublé von Helmholtz dans la perception du son fondamental, si du moins celui-ci était perceptible. Ces expériences n'occupent d'ailleurs qu'une place très-secondaire dans le travail cité.

Dans le cas d'une lame d'acier plate, l'élasticité possède, dans les positions symétriques par rapport à la position d'équilibre, des valeurs égales. La cause provoquant l'apparition de l'octave fait donc défaut; et, convenablement mise en vibration, une lame de cette nature, alors même que l'amplitude est considérable, peut se trouver en mouvement vibratoire à peu près simple. Mais cela ne veut pas dire qu'il en sera encore ainsi des masses d'air situées dans le voisinage de la lame vibrante. On peut s'attendre au contraire à ce que ces masses prendront, sous l'influence de vibrations rapides de la part de la lame, des mouvements plus compliqués. En effet, il y a déjà cette raison que les impulsions reçues seront probablement asymétriques, ce qui donnera une certaine importance au carré des écarts et fera donc apparaître l'octave.

J'ai répété il y a trois ans ces expériences, en me servant d'une lame d'acier de 1 mm. d'épaisseur et 26 mm. de largeur, maintenue dans un serre-joint ordinaire, fixé à une lourde plaque de pierre. A l'extrémité de la lame pouvait s'adapter une plaque de 8 cm. de largeur. Cette disposition permettait de poursuivre le son fondamental jusqu'au-dessous de l'*Ut*$_{-1}$, même plus bas que le *La*$_{-2}$, et dans des circonstances favorables jusqu'au *Sol*$_{-2}$. Si l'on donnait à la lame une longueur encore plus grande, on entendait encore des sons très-bas,

[1]) Lord Rayleigh, Theory of Sound. Art. 67.

mais que j'ai reconnu être des harmoniques supérieurs du son fondamental, lequel n'était plus perceptible. Il était d'ailleurs généralement accompagné déjà au-dessus du *Sol*$_{-2}$ par l'octave, et souvent aussi par la duodécime. Je ne suis pas parvenu à supprimer complètement les harmoniques supérieurs, même en fixant la lame dans le serre-joint entre des plaques de matériaux plus doux et l'entourant d'une gaîne de velours. On observera d'ailleurs que la duodécime peut se faire entendre, pourvu que les vibrations soient intenses, quand le cube de l'écart ne peut plus être négligé. J'ai contrôlé le mouvement pendulaire simple de la lame par la méthode optique.

Pour rendre nettement appréciable l'existence de ces harmoniques supérieurs, on peut, outre les moyens ordinaires, avoir recours encore au suivant. On dispose en face de la plaque vibrante un très-faible courant d'air, sortant de l'embouchure en forme de fente d'un tube aplati à son extrémité. Le mouvement vibratoire que va prendre cette lame d'air sous l'influence des ondes aériennes peut être rendu visible au moyen de filaments de duvet, et l'on reconnaîtra à la forme de la figure obtenue la composition des mouvements vibratoires [1]). C'est ainsi que les vibrations ne révèlent, dans le cas de mouvement pendulaire simple, de minima de vitesse que dans les positions extrêmes. Pour établir un parallèle dans des circonstances aussi identiques que possible, je disposai une lame d'air, de 12 mm. de largeur et $^1/_2$ mm. d'épaisseur environ, en regard de l'embouchure d'un large tuyau d'orgue fermé. Ce tuyau ne recevait aucun vent, mais servait de résonnateur, et donnait l'*Ut*$_1$ comme son de résonnance maxima. A une distance de quelques décimètres se trouvait un tuyau analogue, rendant le même son fondamental, mais actionné par une soufflerie. La lame d'air montra nettement dans ces conditions un mouvement vibratoire simple

---

[1]) *Arch. Néerl.* 1891. T. XXV, p. 316, 326.

de grande amplitude. Sans modifier le courant, je l'approchai de la large lame d'acier, après que celle-ci, accordée pour le même son, eût été mise en mouvement. La figure de vibration se trouva être complexe, surtout quand le courant d'air se trouvait dans le voisinage du bord de la plaque. J'avais dans une autre expérience accordé la lame de manière à lui faire rendre environ 19 vibrations complètes. Les sons perceptibles furent le *Ré dièze*$_{-1}$ et très-faiblement le *Si dièze*$_{-1}$. Quand je disposai la lame d'air, très-peu agitée par elle-même, en face de la lame d'acier, la figure de vibration indiqua une composition du son fondamental avec l'octave, qui cependant n'était pas sensible dans le mouvement de la lame d'acier.

On voit donc par ce qui précède que l'on n'a aucun droit de conclure des vibrations simples d'une lame d'acier que les ondes aériennes qu'elle provoque seraient également simples. On peut en dire autant des anches vibrantes qui, alors même qu'on ne les soumet pas à l'action d'un courant d'air, donnent, absolument comme l'appareil de Savart, des ondes aériennes complexes et des harmoniques supérieurs nettement appréciables. Il faut de plus tenir compte, comme le fait observer von Helmholtz, de ce que les plaques et les anches libres, quand elles sont chargées d'un fort poids à leur extrémité, impriment deux fois par vibration complète une secousse à leur point de fixation, tout comme le ferait un pendule ordinaire, et qu'elles favorisent ainsi l'apparition de l'octave.

On aura encore, dans les expériences sur les plaques vibrantes, à tenir compte d'une production spéciale de sons. On sait qu'il se produit des sons profonds d'intensité faible et de courte durée quand on approche la main de l'oreille avec une rapidité suffisante. Si l'amplitude n'est pas trop faible, une plaque vibrante produit à chaque vibration des sons analogues; et ces sons, perçus dans le voisinage de leur source, possèdent une intensité variable. Mais comme ils sont très-légers,

ils deviennent rapidement insaisissables à quelque distance. Ils sont souvent compris dans l'octave située entre Ut_1 et Ut_{-1}. Si l'intervalle au bout duquel ces sons prennent de nouveau naissance est plus petit que leur durée, c'est-à-dire que le temps nécessaire à leur évanouissement, on les entendra constamment. Cette continuité de sons profonds d'intensité périodique suffit déjà à elle seule pour faire croire un instant à l'existence d'un son plus profond, dont la période de vibration serait égale à celle de la plaque vibrante.

Supposons que nous placions l'oreille en face de plaques vibrantes possédant une amplitude de quelques centimètres. On peut s'attendre à percevoir des harmoniques supérieurs, alors même que ces plaques présentent une grande surface. Mais si nous avons donné aux plaques une surface trop petite, les ondes sonores attendues ne se produiront pas avec une intensité suffisante [1]). En effet, dans le voisinage d'une plaque de surface donnée, que l'on fait vibrer avec une rapidité trop faible, le mouvement des molécules d'air consistera surtout en un déplacement d'un côté à l'autre [2]). Il en est de même quand, pour une amplitude et une durée de vibration données, la surface est trop petite. Un diapason donnant l'Ut_{-1} (32 vibrations complètes), et dont les branches ont une largeur de 12 mm., ne transforme qu'une faible portion de son énergie actuelle en énergie vibratoire, malgré que le son fondamental soit nettement perceptible. Mais si l'on y adapte des plaques de 4 cm. de diamètre, l'intensité du mouvement aérien, correspondant au son fondamental, se trouve considérablement accrue. Sur les bords de la plaque il y a d'ailleurs des courants tourbillonnants; et en général le mouvement de l'air présente une assez grande complication. Cette raison seule me fait déjà paraître très-peu appropriée une plaque vibrante de 4 cm. de diamètre, quand on se propose de démontrer la

---

[1]) Lord Rayleigh, l. c. II. Chap. XVII.

[2]) Stokes. *Phil. Trans.* 1868.

perceptibilité de sons plus profonds de deux octaves que l'*Ut*$_{-1}$. Cet appareil a cependant servi aux expériences de MM. Zwaardemaker et Cuperus, dans leur étude sur l'étendue du champ auditif [1]).

Il se peut que l'existence de mouvements tourbillonnants sur les bords des plaques vibrantes soit en rapport avec la dépendance plus ou moins grande qui s'observe entre l'intensité relative des harmoniques supérieurs prenant naissance dans l'air et la période de vibration des plaques. Accordée pour 19 vibrations complètes, la lame d'acier faisait entendre plus faiblement la duodécime que l'octave; dans le cas de 21 vibrations l'inverse avait lieu; et la figure de vibration corroborrait par sa forme ces résultats observés par l'oreille.

Si l'on se propose de déterminer la limite inférieure des sons perceptibles, il est nécessaire de communiquer aux couches d'air un mouvement vibratoire simple, ou du moins de faire usage de sources sonores dont les sons partiels soient suffisamment connus et ne soient pas trop voisins les uns des autres. C'est pourquoi von Helmholtz a recommandé avec raison les tuyaux à bouche fermés de grande taille. Le son fondamental d'un large tuyau d'orgue fermé, de son bien pur, est en effet très intense et facile à distinguer de la duodécime. Or, il n'est pas difficile de se convaincre, à l'aide de tuyaux de cette nature, de l'exactitude des résultats de von Helmholtz. Deux accordeurs que je sais capables, en train d'accorder un régistre bouché de 32 pieds, furent obligés de m'assurer qu'ils pouvaient encore percevoir tout juste le son *Sol*$_{-2}$, mais qu'il ne pouvait être question d'un son inférieur à cette limite. Le mouvement de l'air à l'embouchure du tuyau était cependant bien réglé. C'est pour cette raison que les constructeurs d'orgue bien au courant n'attachent d'ordinaire aucune importance aux six ou sept tuyaux les plus grands d'un jeu bouché de 32 pieds.

---

[1]) *Zeitschr. für Psychol. u. Physiol. der Sinnesorgane.* Bd. VII.

Les tuyaux ouverts rendent aussi, au nombre des harmoniques, les octaves, et ce fait est de nature à embarrasser quand on ne s'est pas exercé quelque peu à distinguer la hauteur du son dans l'octave inférieure à l'Ut_1. Mais, quand ces tuyaux possèdent le diamètre voulu, leur son fondamental peut se faire entendre avec une grande netteté, surtout dans le voisinage de l'extrémité ouverte. Cela tient sans nul doute à ce que l'énergie s'y communique avec plus d'intensité et de régularité à l'air ambiant que près de l'embouchure. L'intensité du son fondamental d'un large tuyau ouvert de 16 pieds, donnant l'Ut_{-1}, est bien différente de celle présentée par le même son, rendu par un diapason muni d'une plaque de quelques centimètres carrés. On conçoit qu'il doive en être ainsi quand on réfléchit que la section d'un pareil tuyau peut être d'environ six décimètres carrés et l'amplitude des vibrations de l'air de quelques centimètres. Cependant je n'ai, même dans le cas de grands tuyaux ouverts, pu distinguer un son fondamental réel dans la moitié la plus basse de l'octave inférieure à Ut_{-1} (la sous-contre-octave). On perçoit, il est vrai, dans cette région, à chacune des poussées d'air qui se succèdent rapidement, quelques sons de peu de durée, mais il n'y a pas moyen de les confondre avec un son fondamental. Ces bruits intermittents peu intenses communiquent au son, en même temps que les harmoniques supérieurs du tuyau, un certain caractère de roulement, qui disparaît cependant à quelque distance. Là on n'entend plus que l'ensemble des harmoniques les plus profonds, comme cela arrive surtout pour les plus grands tuyaux du régistre nommé Principal ou Diapason.

Les observations précédentes m'autorisent, me semble-t-il, à conclure qu'il n'y a aucune raison d'abaisser sensiblement la limite inférieure des sons perceptibles, telle qu'elle a été fixée par von Helmholtz. Elle est voisine du Sol_{-2} (24 vibrations complètes).

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LES ÉQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES ET SOLIDES DANS LE SYSTÈME EAU, ACIDE CHLORHYDRIQUE, CHLORURE FERRIQUE.

PAR

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM et F. A. H. SCHREINEMAKERS.

Introduction.

Les recherches, dont nous nous proposons de publier ici les résultats, avaient pour objet d'étendre nos connaissances sur les équilibres possibles entre une phase liquide et une ou plusieurs phases solides dans des systèmes de **trois** corps.

Les travaux publiés dans ces dernières années au sujet de systèmes de cette nature ont mis au jour bien des particularités intéressantes de ces équilibres. Il était cependant impossible jusqu'ici d'en déduire une idée genérale de la manière dont les divers systèmes hétérogènes peuvent se délimiter les uns les autres.

Suivant la voie indiquée par M. van Rijn van Alkemade, l'un de nous a pu donner, grâce à l'emploi du potentiel thermodynamique [1]), une revue générale des phénomènes d'équilibre possibles dans des systèmes de trois corps. Il s'est trouvé à cette occasion que les recherches faites jusqu'ici n'ont fait connaître qu'une fraction très-restreinte des cas d'équilibre possibles.

Cela résulte de ce que les phases solides considérées, ou bien ne présentaient pas de point de fusion, ou bien avaient été étudiées dans leurs équilibres avec des solutions à des températures de beaucoup inférieures à ces points de fusion.

[1]) *Arch. Néerl.* T. XXVIII p. 78.

Or, l'étude des systèmes hétérogènes formés de **deux** corps avait fait voir que les équilibres ne se montrent dans toute leur étendue qu'au voisinage de ces dernières températures.

Nous nous sommes donc trouvés conduits à choisir un système de trois corps, dans lequel des phases solides binaires et ternaires présentent un point de fusion à des températures aisément réalisables. Cela a lieu pour le système eau, acide chlorhydrique et chlorure ferrique.

Les recherches de l'un d'entre nous [1]) et celles de M. Pickering [2]) ont prouvé qu'il existe pour les hydrates de l'acide chlorhydrique de réels points de fusion, et il en est de même des hydrates du chlorure ferrique [3]).

Les équilibres de ces deux systèmes de deux corps fournissent en quelque sorte la base sur laquelle s'appuiera l'étude que nous allons faire du système de trois corps

$$H_2O,\ H\,Cl,\ Fe\,Cl_3.$$

Quant aux phases ternaires, on n'en connaissait qu'une d'après les travaux de MM. Sabatier [4]) et Engel [5]), savoir

$$Fe_2\,Cl_6\,.\,2\,H\,Cl\,.\,4\,H_2O.$$

Les auteurs n'indiquaient pas de point de fusion; mais nous nous sommes assurés qu'il en existait un à 45°,7.

Nous avons découvert en outre dans le cours de ces recherches deux nouvelles combinaisons ternaires:

$$Fe_2\,Cl_6\,.\,2\,H\,Cl\,.\,8\,H_2O \text{ et } Fe_2\,Cl_6\,.\,2\,H\,Cl\,.\,12\,H_2O,$$

dont les points de fusion étaient également situés à des températures faciles à réaliser (—3° et —6°).

Le grand nombre de phases solides, capables de s'associer de plusieurs manières, a considérablement augmenté la diffi-

---

[1]) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, T. 3, p. 84 et *Zeits. Physik. Chemie*, Bd. 2, p. 459.

[2]) *Ber. d. d. Chem. Ges.* Bd. 26, p. 280.

[3]) *Arch. Néerl.*, T. 27, p. 28.

[4]) *Bull. de la Soc. Chim.*, 2e sér. T. 36, p. 197, 1881.

[5]) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e sér. T. 17, p. 371, 1889.

culté des recherches. Il n'aurait certainement pas été possible, sans les données théoriques pour nous y aider, de débrouiller les phénomènes très-compliqués qui se sont offerts.

Nous avons en revanche eu la satisfaction de pouvoir donner, grâce à cette étude, des exemples de tous les cas d'équilibre encore inconnus dans les systèmes de trois corps, théoriquement indiqués dans le travail que nous avons cité. Nous pouvons dire que les phénomènes possibles dans les équilibres entre une phase liquide et une ou plusieurs phases solides de **trois** corps, sont à présent aussi complètement connus que dans les systèmes de **deux** substances.

I. Généralités sur les expériences.

Toutes les expériences ont servi à déterminer la composition d'une solution en équilibre avec une ou plusieurs phases solides. Pour réaliser cet équilibre, les corps solides en expérience furent secoués pendant une ou deux heures avec la solution, dans un long flacon à bouchon de verre, dont la partie supérieure dépassait le bain. Il ne pouvait y avoir de cette manière perte de $H\,Cl$.

Les expériences ont été toutes effectuées entre — 30° et + 60°. Nous avons employé, pour les températures comprises entre 0° et 60°, un grand bain-marie, réglé, pour des températures dépassant celle de la chambre, par une lampe brûlant à petite flamme; pour des températures plus basses, par de la glace.

Nous avons employé, de 0° à — 30°, un bain à doubles parois, rempli de $Ca\,Cl_2 . 6\,H_2O$ et de glace. Si l'on veut maintenir ce bain à une température constante, voisine de — 20°, il faut avoir à sa disposition un deuxième bain contenant des morceaux de glace et de chlorure de calcium pas trop petits, qu'on introduit à mesure des besoins dans le premier bain.

Parfois nous avons introduit dans de l'eau les phases solides

à étudier, par exemple lors de la détermination de la solubilité pure des combinaisons ternaires. Le plus souvent nous avons préparé d'abord une solution dont la composition était voisine du point cherché. Nous avons à cet effet introduit de l'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de chlorure ferrique de concentration connue, obtenue en fondant ensemble un hydrate et de l'eau ou bien deux hydrates. Parfois aussi nous avons fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux sur un hydrate déterminé. Tous les hydrates se liquéfient déjà en effet en présence de ce corps, à la température ordinaire.

Nous avons donné à la solution que nous nous proposions de secouer avec des phases solides une composition telle, que ces phases pouvaient encore s'y dissoudre un peu plus, avant que l'équilibre définitif ne fût atteint. L'équilibre s'établit mieux de cette manière que si des corps solides devaient se séparer de la liqueur. La réalisation des équilibres à été en général bien plus assurée que dans les solutions aqueuses des hydrates du chlorure ferrique, ce qui tient sans aucun doute à la mobilité du liquide, provoquée par l'acide chlorhydrique. Il y a eu cependant quelque incertitude dans la détermination, quand il s'agissait de $Fe_2\,Cl_6\,.\,12\,H_2O$.

Les solutions se mettent plus rapidement en équilibre avec les autres phases solides. Mais ici surgit une difficulté nouvelle. Le douzième hydrate est facile à reconnaître dans les solutions foncées, grâce à sa couleur jaune. Les autres hydrates au contraire, le $Fe\,Cl_3$ anhydre et les sels doubles, ne se laissent distinguer qu' assez difficilement, surtout quand plusieurs d'entre eux se rencontrent simultanément dans la solution.

Nous avons donc toujours introduit les diverses phases solides dans la solution sous une forme aisément reconnaissable, de manière qu'au bout d'une heure il nous fût possible, sur un échantillon pris au moyen d'une cuiller de verre (ou même par simple inspection directe), de nous convaincre si une phase solide quelconque se trouvait encore en excès.

S'il n'en était pas ainsi, nous en ajoutions une nouvelle portion en continuant à agiter le mélange.

Jamais il n'y avait, l'expérience terminée, plus d'environ 5 cm^3. de solution en contact avec l'excès des phases solides. Nous en enlevions environ 2 cm^3. à l'aide d'une pipette, mise pendant dix minutes au bain-marie dans une éprouvette [1]). La solution avait le temps de se clarifier dans l'intervalle.

La solution recueillie fut alors introduite dans un petit flacon bouché, destiné à être pesé, et renfermant assez d'eau pour ne pas laisser échapper d'acide chlorhydrique. Après dilution nouvelle, une portion déterminée en était titrée à l'aide de nitrate d'argent et de sulfocyanate d'ammoniaque, une autre portion précipitée à l'aide d'ammoniaque.

Les hydrates du chlorure ferrique ont été préparés de la manière déjà décrite dans un précédent travail. Il nous faut simplement ajouter qu'il est à déconseiller de laisser se solidifier l'hydrate $Fe_2\,Cl_6\,.\,4\,H_2\,O$ dans des vases de verre, parce que ceux-ci se cassent presque toujours. Le plus pratique est de verser la masse fondue dans un mortier, et de la laisser se solidifier sous une cloche. Elle se détache sans peine du mortier et peut être rapidement réduite en fragments plus petits.

II. Préparation et propriétés des combinaisons ternaires.

Première combinaison. MM. Sabatier et Engel ont déjà décrit une bonne méthode de préparation du corps $Fe_2\,Cl_6.\,2\,H\,Cl.\,4\,H_2\,O$ [2]). Malheureusement on l'obtient par ce procédé en cristaux isolés, que l'on peut difficilement manipuler à cause de la perte rapide d'acide chlorhydrique. Nous avons

[1]) Ceci était nécessaire, à de plus hautes températures, pour empêcher la solidification de la solution. Nous nous sommes passés de cette précaution à des températures plus basses, pour éviter la dilution par l'eau de condensation.

[2]) En faisant refroidir une solution préparée à l'aide de $Fe_2\,Cl_6.\,5\,H_2\,O$ et de $H\,Cl$.

voulu, pour nos expériences, obtenir ce composé en morceaux compacts, que l'on peut introduire sans peine dans les solutions et agiter longtemps avec celles-ci sans rupture

Cela nous a réussi d'après la méthode suivante. Nous avons fait passer du HCl dans du $Fe_2\,Cl_6 . 4\,H_2O$ fondu, en laissant en même temps la masse se refroidir peu à peu. Le liquide se trouvait dans une éprouvette, étirée à la lampe en deux endroits différents. La solution se prend assez brusquement en une masse compacte de sel double, avant même qu'elle n'ait atteint la température du laboratoire. On sépare à la lampe l'extrémité supérieure du tube, et l'on débarrasse par essoration la masse solide de la solution adhérente, opérant d'abord à la température ordinaire, puis élevant celle-ci graduellement jusqu'environ 35°. On ferme ensuite le deuxième étranglement du tube. Celui-ci renferme en ce moment un cylindre de sel double, susceptible d'être conservé inaltéré jusqu' au moment de faire les expériences. Nous avons alors brisé le tube et partagé le cylindre en deux fragments, qui furent rapidement introduits dans les flacons à bouchon de verre renfermant la solution. A l'air leur perte en HCl est très-considérable.

C'est dans des tubes fermés d'une manière analogue que nous avons déterminé, après essoration soigneuse, le point de fusion. Celui-ci est situé à 45,7°.

M. Engel définit la couleur des lamelles comme „jaune ambré." Elle nous semble être plutôt d'un brun jaunâtre clair, comme le dit aussi M. Sabatier. Les plus faibles traces d'eau-mère interposée rendent la teinte beaucoup plus foncée.

M. Schröder van der Kolk, qui a eu l'obligeance d'examiner au point de vue cristallographique le composé obtenu, nous a communiqué ce qui suit à ce sujet:

„Les cristaux appartiennent probablement au système rhombique. La plupart constituent des hexagones allongés (p. ex. $\infty P . \infty P \infty$). Il reposent alors sur la face oP et présentent l'extinction droite et complète. Quelques-uns cependant ne

présentent qu'une extinction incomplète ou même nulle, reposent donc sur une autre face et montrent en lumière polarisée convergente des anneaux colorés très-évidents. On y voit plusieurs anneaux; l'un des axes se montre environ au milieu du champ du microscope.

La dispersion est plus grande pour le violet que pour le rouge; la double réfraction, très-énergique, est positive. Les cristaux présentant l'extinction complète montrent un pléochroïsme très-net. Le rayon dont les oscillations sont parallèles à la plus grande diagonale du rhombe (∞P) présente une coloration brun-jaunâtre; le rayon parallèle à la plus courte diagonale est jaune verdâtre."

Il est remarquable que l'hydrate $Fe_2\,Cl_6\,.\,4\,H_2O$ donne également des cristaux rhombiques lamelleux. Les cristaux de la combinaison avec $2\,H\,Cl$ sont ordinairement plus volumineux, plus minces et moins colorés. Il est cependant difficile de les distinguer, au sein de la solution, des cristaux de l'hydrate.

Deuxième combinaison: $Fe_2\,Cl_6\,.\,2\,H\,Cl\,.\,8\,H_2O$. Cette combinaison a été accidentellement découverte, quand différents résidus de solution furent refroidis à $-20°$, pour en recueillir encore quelques cristaux de la première combinaison. La cristallisation nous donna au contraire un composé renfermant deux fois autant d'eau pour une quantité de sel identique. Le moyen le plus commode d'obtenir les cristaux en grande quantité est le suivant: On chauffe $Fe_2\,Cl_6\,.\,12\,H_2O$ au bain-marie, jusqu'à ce que 4 molécules d'eau se soient évaporées, et l'on y introduit du $H\,Cl$ gazeux en quantité suffisante pour rétablir le poids primitif. On obtient ainsi un liquide verdâtre foncé mobile, fumant un peu et hygroscopique, et que l'on conserve donc dans des flacons bouchés à l'émeri. Si l'on refroidit le liquide, ce n'est souvent qu'au-dessous de $-20°$ et après friction répétée des parois à l'aide d'une pointe de verre que l'on parvient à provoquer la cristallisation. Celle-ci se produit, on le conçoit, instantanément quand on y laisse tomber un petit fragment de cristal.

Les cristaux sont prismatiques et l'on peut en obtenir de grandes dimensions. La couleur en est verdâtre, et ne diffère pas beaucoup de celle de la solution. La forme cristalline n'est pas facile à étudier, car le point de fusion se trouve déjà à — 3°. Cette valeur a été déterminée à l'aide d'une quantité assez considérable de cristaux, plusieurs fois recristallisée et dont à chaque opération une partie liquide fut déversée.

Les cristaux servant aux expériences ont été préparés de la manière suivante, permettant de les obtenir en un cylindre compact (voir fig. 1). *A* est un tube de verre, large de 18 mm. et long de 120, s'adaptant dans les tubes nickelés d'un centrifuge de Rinne [1]). Ce tube est rempli à moitié du sel double en fusion; celui-ci est mis à cristalliser dans un bain refroidi à — 20°; on dépose à la surface des cristaux le cône de verre creux *B*, et l'on ferme le tube au moyen d'un bouchon de liège. On met alors l'appareil centrifuge en mouvement, le tube placé bouchon en bas.



Fig. 1.

Tandis que la température s'élève lentement, il s'accumule du liquide dans l'espace vide, et l'on parvient ainsi à obtenir en très-peu de temps des cristaux très-purs, sans qu'il y adhère des traces perceptibles d'eau-mère, même d'une solution de composition très-différente. Si l'on enlève le bouchon, le liquide s'écoule, le cône *B* tombe hors du tube; et l'on enlève les dernières traces de liquide à l'aide d'un petit rouleau de papier à filtrer. Le cylindre massif de cristaux, qui s'est par liquéfaction latérale séparé des parois du verre, peut être réduit entre du papier à filtrer en fragments de la longueur voulue, pour les introduire dans les solutions mises en expérience. Les flacons à employer sont choisis de telle sorte qu'on puisse y introduire sans peine les fragments cylindriques.

Troisième combinaison: $Fe_2\,Cl_6 \,.\, 2\,H\,Cl \,.\, 12\,H_2O$. Si nous

---

[1]) Construit par M. Rinne à Bâle.

n'avions pas rencontré par hasard le deuxième sel double. nous aurions dû cependant nécessairement en faire la connaissance dans la suite de ces recherches. C'est précisément ce qui est arrivé pour la découverte du troisième sel double. En cherchant à poursuivre, au-dessous de — 10° jusqu'au point où ils se rencontrent, les isothermes de dissolution du deuxième sel double et du douzième hydrate, nous eûmes l'occasion d'observer une série de phénomènes complexes en apparence, qui finirent par s'expliquer grâce à la découverte d'un troisième sel double.

Cette découverte fut rendue plus difficile par le fait que le deuxième sel double et le troisième ne se laissent pas distinguer dans la solution, et peuvent s'amener l'un l'autre à cristalliser. Mais aussitôt que les conditions de formation du troisième sel double nous furent connues, et que son individualité eût été constatée par des analyses de cristaux débarrassés au centrifuge de leurs eaux-mères, la préparation de la nouvelle combinaison ne présenta plus de difficultés.

A cet effet, on fait passer sur l'hydrate $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ du $H Cl$ gazeux. Les cristaux jaunes de l'hydrate s'y liquéfient à la température ordinaire ; et on continue l'opération jusqu'à ce que le liquide renferme deux molécules $H Cl$. La coloration de ce liquide se rapproche davantage du jaune que celle de la solution de même composition que le deuxième sel double. Il cristallise aussi plus facilement que cette solution, parfois déjà à — 10°, et en tous cas à — 20°, sans qu'on ait besoin de frotter les parois du verre.

Les cristaux du troisième sel sont moins étirés en longueur que ceux du deuxième; parfois ils sont même un peu lamelleux. Leur couleur est jaune paille, quand ils sont bien débarrassés des eaux-mères, et il est facile de les distinguer alors des cristaux verdâtres du deuxième sel double.

Le point de fusion de ce composé est situé à — 6°, quand il est absolument pur. Mais si l'on conserve longtemps les cristaux à cette température, une décomposition a lieu en

même temps que la température s'élève; et des cristaux de $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ prennent naissance. Comme nous l'apprendra plus tard le trajet des isothermes, ce phénomène est provoqué par ce que la solution, résultant de la fusion du troisième sel double, est sursaturée relativement à l'hydrate nommé ci-dessus.

Les cristaux du troisième sel double ont pu être obtenus en fragments compacts d'une manière analogue à ceux du deuxième. Toujours cependant ils étaient moins cohérents.

III. Représentation graphique des résultats.

Nous discuterons les résultats obtenus en nous aidant des Pl. I et II. La première donne une représentation dans un plan des isothermes de dissolution pour diverses températures, la deuxième les représente dans l'espace. Dans les deux planches, la composition d'une solution s'exprime par le nombre des molécules $H\,Cl$ et $Fe\,Cl_3$ sur 100 molécules H_2O, en les mesurant, la première dans une direction horizontale, la seconde dans une direction verticale. On ne pourrait de cette manière représenter tous les rapports de mélange imaginables entre H_2O, HCl, $Fe\,Cl_3$, car les points exprimant $H\,Cl$ et $Fe\,Cl_3$ seraient situés à l'infini.

Mais les limites dans lesquelles nous avons fait nos recherches ne nous ont pas obligés à choisir le mode de représentation dans lequel la somme des trois constituants est égalée à 100. Nous n'avons pu observer en effet que des solutions ayant une teneur maxima de 42 molécules $H\,Cl$ et 60 molécules $Fe\,Cl_3$ sur 100 molécules H_2O. L'augmentation de la teneur en acide chlorhydrique n'a été poussée que jusqu'à la pression d'une atmosphère La difficulté de distinguer les phases solides au sein de la solution rendait absolument impossibles des expériences sous plus haute pression, c'est-à-dire en tube scellé. Nous ne pouvions d'ailleurs dépasser le nombre donné pour la teneur en chlorure ferrique, parce

que la solubilité de ce sel à l'état anhydre ne varie pas beaucoup avec la température, et que la décomposition commence bientôt avec élimination de chlore.

Le mode de représentation choisi, rapportant tout à 100 mol. H_2O, s'appliquait donc parfaitement à toutes nos expériences Il a de plus l'avantage de simplifier le calcul des analyses et d'isoler mieux les diverses parties de l'image que ne le ferait l'autre procédé.

On se représentera le schéma de la Pl II comme reposant sur un plan horizontal $X\,O\,T$ (fig. 2), dans lequel les points exprimant la température se déplacent dans le sens $O\,T$, et où les différentes teneurs en $Fe\,Cl_3$ sont prises successivement sur $O\,X$. Ainsi se trouvent représentés dans ce plan les équilibres entre les deux constituants H_2O et $FeCl_3$. Si l'on choisit comme point de départ la température de 0° sur l'axe $O\,T$, on obtient dans ce plan la série de courbes schématiquement indiquées dans la figure. Chacune d'elles exprime les solutions à diverses températures, et en équilibre avec une phase solide unique. Ces différentes phases se succèdent dans l'ordre que voici: glace, Fe_{12}, Fe_7, Fe_5, Fe_4, Fe_0 ; employant ces derniers symboles à la place de $Fe_2\,Cl_6\,.\,12\,H_2O$, etc. Fe_0 est donc le chlorure ferrique anhydre. Les points extrêmes d'une courbe quelconque représentent donc chacune le point de fusion d'un hydrate; les points de croisement de deux courbes expriment la solution capable d'exister concurremment, à la température correspondante, avec les deux phases appartenant aux deux courbes.

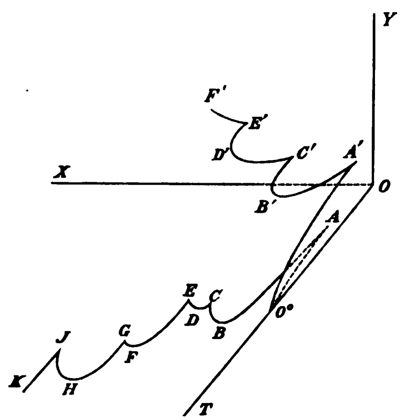


Fig. 2.

On devra ensuite s'imaginer, passant par l'axe des tempé-

ratures OT de ce plan horizontal, un plan vertical TOY, sur lequel on porte, dans la direction OY, les diverses teneurs en HCl. On représente donc dans ce plan les équilibres appartenant au système H_2O, HCl; et l'on obtient en conséquence la série de courbes schématiquement représentées pour les solutions pouvant coëxister avec: de la glace, $HCl . 3 H_2O$, $HCl . 2 H_2O$, $HCl . H_2O$. La première de ces courbes commence encore sur l'axe OT, au point correspondant à 0°.

Toute solution qui renferme les trois substances H_2O, HCl, $FeCl_3$, peut être représentée en même temps que la température par un point dans l'espace, entre les plans horizontal et vertical. La Pl. II donne un aperçu des résultats obtenus. Chacune des surfaces courbes exprime les solutions capables d'exister en présence d'une phase solide unique; chacune des courbes dans l'espace, les solutions coëxistant avec deux phases solides; chaque point de croisement de trois courbes dans l'espace, les solutions qui peuvent se rencontrer concurremment avec trois phases solides, à la température donnée par ce même point.

Le schéma de la Pl. II repose sur le plan horizontal de la fig. 2, mais n'atteint pas le plan vertical TOY. En effet, les solutions des trois constituants qui peuvent être en équilibre avec de la glace et les hydrates de l'acide chlorhydrique n'ont pas été étudiés. Nous dirons tout à l'heure quelques mots à propos de ce point. Le plan TOY serait situé, dans la Pl. II, à peu de distance vers la droite. Le plan postérieur de cette figure est un plan vertical, correspondant à une température de — 30°, la température la plus basse à laquelle des déterminations aient encore été faites; le plan latéral gauche est situé à une distance telle du plan TOY, qu'elle correspond à une teneur en $FeCl_3$ égale à 65. Le plan horizontal supérieur se trouve à une distance répondant à 50 molécules HCl.

La Pl. I peut être regardée encore comme une projection verticale de la Pl. II sur le plan postérieur.

En réalité cependant c'est la Pl. II qui a été dessinée d'après la Pl. I. La série de solutions, capables de coexister à une température déterminée avec les phases solides possibles à cette température, donne naissance à un isotherme formé d'une ou plusieurs courbes, et qui fournit une section de la Pl. II. Ces isothermes ont été déterminés de 10 en 10 degrés environ et portés dans la Pl. I. Nous avons ensuite confectionné des modèles en zinc, dont les contours correspondaient à ces isothermes. Ils furent disposés les uns derrière les autres sur l'axe $O\,T$, à des distances déterminées, et servirent ainsi à modeler en argile le corps représenté Pl. II, qui enveloppait les modèles de zinc. Nous avons également fait usage, à cet effet, de la détermination de certains points, situés sur les courbes dans l'espace. Plus tard le modèle obtenu a été moulé en plâtre, et la Pl. II en donne une reproduction phototypique. La distance correspondant à 1° pouvait être évidemment arbitrairement choisie. La Pl. II a été confectionnée de telle sorte que 0,25 molécules $Fe\,Cl_3$ ou $H\,Cl$ équivalent à 1 mm. et que $1° = 4$ mm.

IV. Cas des solutions en équilibre avec des phases solides binaires.

Forme générale des isothermes. Prenons comme exemple l'hydrate Fe_{12}. Cet hydrate fond à 37°, et coëxiste donc à cette température avec une solution de la même composition, $Fe_2Cl_6 . 12\,H_2O$, ou 100 H_2O 16,66 $Fe\,Cl_3$. A des températures inférieures, jusque 27,4°, il est capable d'exister concurremment avec deux espèces de solutions; (et même à des températures plus basses encore, si l'hydrate Fe_7 demeure en surfusion.)

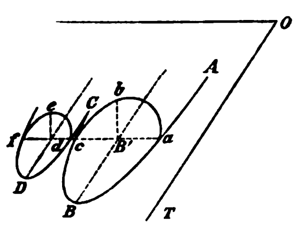


Fig. 3.

C'est ce qu'exprime la courbe $A\,B\,C$ des solutions saturées,

où *B* représente le point de fusion, *a* et *c* deux solutions appartenant à la même température plus basse.

On peut à présent ajouter *H Cl* soit à la solution *a*, soit à la solution *c*. Si les deux solutions sont maintenues en contact avec F_{12} solide, sous température constante, leur composition se modifiera, et l'on devra donc, partant de *a* et *c*, obtenir une série de solutions à teneur croissante en *H Cl*. L'expérience devra décider si la teneur en $Fe\,Cl_3$ augmente ou diminue. Mais dans le travail théorique cité, l'usage du potentiel a permis de conclure que toutes les solutions possibles doivent être représentées par une courbe *a b c*, ayant ses points terminaux en *a* et en *c*. Des courbes de cette nature n'avaient pas été observées jusqu'ici.

Une autre méthode encore permet de prédire que les courbes des deux séries de solutions, obtenues par addition de *H Cl* à *a* et *c*, doivent se rencontrer quelque part. L'addition continue de *H Cl* devrait donc finir par enrichir *a* en $Fe\,Cl_3$ et appauvrir au contraire *c* en ce même corps.

Imaginons qu'on fasse passer *H Cl* dans Fe_{12} fondu. Ce liquide pourra par refroidissement se mettre en équilibre avec Fe_{12} solide à une température d'autant plus basse qu'on a ajouté plus de *H Cl*. On peut, en effet, considérer Fe_{12} comme une substance homogène, dont le point de fusion est abaissé par l'addition de *H Cl*. Il doit donc y avoir également à la température considérée une solution *b*, renfermant Fe_2Cl_6 et H_2O dans le rapport 1 : 12. Ce point se trouve donc dans la Pl. I verticalement au-dessus de *B*. Dans la Pl. II ou la fig. 3 il est situé au contraire verticalement au-dessus de *B B'*, cette droite étant menée parallèlement à *O T*.

Le point *b* partage la courbe *a b c* en deux parties. Les solutions *a b* présentent une proportion plus petite, les solutions *b c* une proportion plus grande que 1 : 12 entre Fe_2Cl_6 et H_2O.

Plus la température s'abaisse, plus les courbes *a b c* aug-

mentent d'amplitude, car en général les points *a* et *c* s'éloignent ainsi que *b* du point *B'*. On verra donc, dans la Pl. I, une courbe correspondant à une température plus basse envelopper celle répondant à une température plus élevée. Dans la Pl. II les courbes donneront ensemble, pour toutes les températures, une surface courbe I, reposant sur le plan horizontal et limitée dans ce plan par la courbe *A B C* des solutions pures de l'hydrate Fe_{12}, sans acide chlorhydrique. La surface courbe I présente une pointe obtuse au point de fusion *B* de l'hydrate.

Cette surface exprime la totalité des solutions formées de H_2O, HCl et $FeCl_3$, qui peuvent se trouver en équilibre avec $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ solide à des températures inférieures au point de fusion de l'hydrate.

Des points situés en dehors de la surface I représentent des solutions non-saturées, des points à l'intérieur de la surface des solutions sursaturées, ou bien encore des mélanges d'hydrate et d'une certaine solution saturée déterminée. Le tableau I donne les solutions saturées par l'hydrate Fe_{12}, d'après lesquelles les divers isothermes de la Pl. I ont été construits, ainsi que la surface I de la Pl. II. C'est l'isotherme de 0° qui a été le plus complètement étudié dans le cas de l'hydrate F_{12}. Pour ce qui regarde la plupart des autres, nous avons dû nous borner à quelques points isolés.

On voit qu'à basse température il n'y a pas moyen de réaliser l'isotherme complet, parce qu'il rencontre les isothermes analogues appartenant à l'hydrate le plus proche, ici Fe_7.

Les courbes de solubilité pure de Fe_{12} et Fe_7 se rencontrent à la température de 27,4° (au point *C*). Des isothermes complets correspondant à Fe_{12} ne sont donc possibles que de 37° à 27,4°. Un d'entre eux, l'isotherme de 33°, se trouve figuré Pl. I; de même celui de 30°, pour Fe_7.

A 27,4° les deux isothermes de dissolution correspondant à Fe_{12} et Fe_7 auraient le point *C* de commun (fig. 4). On

peut démontrer au moyen du potentiel que les courbes se touchent en ce point.

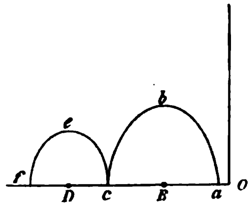


Fig. 4.

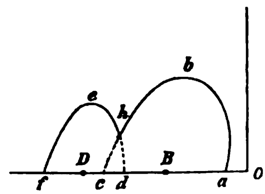


Fig. 5.

Si la température est encore abaissée davantage, le plus grand développement des deux isothermes provoquera déjà leur rencontre avant qu'ils n'aient atteint leurs points terminaux *c*, *d*, dans le plan horizontal. La partie *c h* des isothermes représente des solutions instables par rapport à Fe_7, la partie *d h* des solutions instables par rapport à Fe_{12}. Plus la température s'abaisse, plus le point *h* s'éloignera de l'axe. La courbe *C L*, qui réunit ces points d'intersection, constitue dans la représentation dans l'espace Pl. II la courbe d'intersection des deux surfaces courbes correspondant à Fe_{12} et Fe_7.

La température maxima de cette courbe se trouve en *C*, le point de fusion commun des deux hydrates en l'absence de *H Cl*. Au lieu de la température unique *C* (27, 4°), à laquelle les deux hydrates sont capables d'exister en même temps qu'une solution, nous avons une série de températures, auxquelles ces deux hydrates peuvent exister à côté les uns des autres et en présence d'une solution, dont la teneur en *H Cl* varie. Mais en même temps la teneur en $Fe\ Cl_3$ varie également.

La surface I correspondant à Fe_{12} a une étendue considérable. En effet, lorsque les solutions s'enrichissent en eau, la seule phase solide nouvelle qui puisse apparaître est de la glace, et ceci n'a lieu qu'à des températures très-basses.

Les points des isothermes qui répondent aux hydrates suivants sont indiqués dans les tableaux 2—4.

La surface II, correspondant à Fe_7 n'a qu'une étendue très-limitée. Des isothermes complets ne sont possibles qu'entre le point de fusion de 32°,5 (D) et 30° (E). A cette dernière température, en effet, les isothermes rencontrent ceux correspondant à Fe_5. Du côté de Fe_{12}, c'est à 27°,4 que les isothermes s'interrompent. Les parties réalisables des isothermes prennent donc de très-bonne heure, quand la température s'abaisse, la forme de lignes courbes, telles qu'on les avait rencontrées jusqu'ici exclusivement dans les déterminations de solubilité dans les systèmes de trois corps, et dont on ne pouvait absolument rien déduire au sujet de la forme générale des isothermes complets.

La surface III, correspondant à Fe_5, a son sommet vers 56° (F), mais rencontre déjà à 55° (G) la surface appartenant à Fe_4. Il n'y a donc presque pas ici d'isothermes complets. Leur forme générale reste cependant plus longtemps visible que dans les courbes appartenant à Fe_7. Elles présentent, en effet, une marche ascendante bien plus prononcée et se recourbent assez rapidement.

La surface IV, relative à Fe_4, montre très-bien la forme générale des isothermes complets. On peut en effet les poursuivre, jusqu'aux points terminaux dans le plan horizontal du côté de la surface correspondant à $Fe_2\,Cl_6$ anhydre, depuis 73,5°, point de fusion de Fe_4, jusque 66°; et de même du côté de la surface de Fe_5 jusque 55°.

A de très-basses températures, les parties réalisables des isothermes de dissolution appartenant à Fe_7, Fe_5 et Fe_4 deviennent toutes des lignes presque droites.

Si nous avons pu définir clairement pour la première fois la vraie forme des isothermes de dissolution pour des phases binaires en présence de solutions de trois constituants, c'est grâce à cette circonstance favorable, que tous les hydrates du chlorure ferrique présentent des points de fusion vrais, ainsi que deux branches de la courbe de solubilité pure à des températures aisément accessibles.

Déductions de la forme des isothermes. La forme générale des isothermes de solubilité relatifs aux hydrates du chlorure ferrique est de telle nature qu'on peut leur appliquer certaines conclusions graphiquement établies par l'un de nous [1]). Nous parlons du déplacement de l'équilibre entre la phase solide et la solution, quand l'un ou l'autre des constituants est enlevé ou ajouté.

Nous appellerons d'abord l'attention sur le maximum offert par un isotherme complet quelconque dans le cas d'une phase binaire. Ce maximum commence à se montrer dans la partie stable des isothermes, au-dessus de — 10° pour Fe_{12}, au-dessus de + 20° pour Fe_7, au-dessus de + 30° pour Fe_5 et Fe_4. Ces maxima coïncident à peu près avec les points des courbes de dissolution situés verticalement au-dessus de *B*, *D*, *F* ou *H*, c'est-à-dire avec les solutions renfermant, dans les mêmes proportions que les hydrates correspondants, $Fe\,Cl_3$ et H_2O. Il semble y avoir toutefois en général tendance au déplacement de l'équilibre vers les solutions plus aqueuses. Mais les présentes recherches n'ont pas été faites sur une échelle suffisamment large pour donner à ce point de vue plus qu'une indication encore incertaine. Il n'y a pas de doute d'ailleurs que la position du maximum dépendra de la qualité et du nombre des mélanges complexes formés dans la solution par les trois constituants et différera donc suivant la nature du troisième constituant (ici de l'acide chlorhydrique).

Le maximum *d* de l'isotherme *a f* (fig. 6) partage cet isotherme en deux parties qui acquièrent des propriétés différentes quand on ajoute $Fe\,Cl_3$. Il est très-facile de démontrer par voie graphique que dans ce cas les solutions de la branche *a d* se déplacent le long de la courbe dans le sens *a d*, en même temps qu'elles déposent de l'hydrate *P*; les solutions de la branche *d f* au contraire se dépla-

[1]) Schreinemakers, *Arch. Néerl.* T. 28, p. 1.

cent dans le sens *df*, en même temps que de nouvelles quantités de *P* passent en solution. Les deux phénomènes seront d'autant plus nets que les deux parties de courbe s'éloignent plus rapidement de la tangente horizontale en *d*.

La forme générale des isothermes montre en second lieu que l'on peut toujours leur mener une tangente du point *O*. Cela arrive pour Fe_{12} à toutes les températures, pour les autres hydrates à des températures élevées seulement. Le point *c* partage à présent l'isotherme en deux parties, qui se comportent différemment quand on ajoute de l'eau au mélange. Toute solution représentée par un point de la branche *ac* se déplace dans le sens *ca*, *P* passant en solution; une solution exprimée par un point de *cf* dépose *P*, et le point correspondant se déplace dans le sens *fc*. Il va de soi que si l'on enlève de l'eau (en laissant la solution se concentrer sous température constante) l'inverse a lieu dans les deux cas.

Le point *c* se trouve, dans le cas de Fe_{12} et à 0°, entre les nos. 16 et 17 (Pl. I). Les solutions nos. 20 et 15 nous ont permis d'observer parfaitement la précipitation ou la dissolution de Fe_{12} par addition d'eau.

Considérons encore le point *b*, qui représente un minimum de la teneur en $Fe\,Cl_3$. Ce point n'existe pas nécessairement, comme les points *c* et *d*, sur chaque isotherme complet correspondant à un hydrate. Nous voyons en effet, Pl. I, que tous les hydrates ne présentent pas un point pareil sur les isothermes, à des températures voisines de leur point de fusion. La forme des isothermes dans ce cas est la suivante (fig. 7). Partant de l'une et de l'autre des solutions pures *a* et *f*, l'addition de $H\,Cl$ déplacera les points exprimant les solutions dans le sens *fe* et dans le sens *ae*, tandis que dans les deux cas l'hydrate *P* passe de plus en plus en solution. La composition *e* ne peut évidemment être atteinte que dans le cas d'une quantité infiniment grande de *P*. Si le maximum *d* ne coïncide pas avec *e*, nous arrivons à ce résultat remarquable que l'addition continue de $H\,Cl$ réduit

entre les points *d* et *e* la teneur en $H\,Cl$ de la solution saturée, ce qui provient évidemment de ce que l'hydrate *P* se dissout en grande quantité.

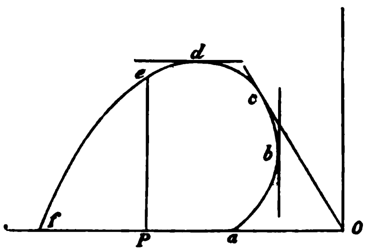


Fig. 6.

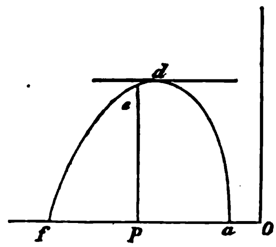


Fig. 7.

A des températures plus basses, il apparaît un point *b*. L'apparition d'une incurvation de cette nature est évidemment facilitée par le développement plus considérable de l'isotherme. On voit, dans le cas de Fe_{12}, ce point apparaître sur tous les isothermes inférieurs à 10°. On ne saurait dire avec certitude, pour Fe_7 et Fe_5, si à de basses températures l'isotherme présenterait un point pareil, puisqu'il devrait alors se montrer en tout cas dans la portion instable de la courbe.

Dans le cas de Fe_{5}, des points de cette nature apparaissent sans le moindre doute sur les isothermes inférieurs à 50°. Cela se déduit de ce qu'à 44° p. ex. le point no. 54 exprime une solution renfermant 38 mol. $Fe\,Cl_3$, tandis que le point terminal no. 89 de la courbe, situé dans le plan horizontal, correspond à 39 mol. La courbe intermédiaire devra donc donner une teneur minima inférieure à 38 mol. Pour les isothermes de Fe_4 cependant, ces points sont tous situés sur des parties instables.

Le point *b*, où l'isotherme présente une tangente verticale, partage de nouveau en deux parties l'arc de courbe *ae*. Dans les états exprimés par la partie *ab*, l'addition de $H\,Cl$ précipite d'abord l'hydrate *P*, jusqu'à ce que la com-

position *b* soit atteinte; puis cet hydrate se dissout de nouveau. Ce phénomène s'observe donc bien certainement à 0° par exemple, dans le cas de Fe_{12}. Cet hydrate cependant ne se prête qu'assez mal à l'observation parfaite du phénomène; d'abord parce que la courbe est très-légèrement incurvée dans le voisinage du point *b* et qu'il ne cristallise donc ou ne se dissout, par l'addition de HCl, qu'une petite quantité de Fe_{12}. Cet hydrate ne se met d'autre part que très-lentement en équilibre avec la solution.

L'exemple de $SnCl_2$, déjà découvert par M. Engel [1]). permet de démontrer beaucoup plus clairement la précipitation et la dissolution successives de l'hydrate.

Tandis que l'accroissement de la solubilité des chlorures sous l'influence de l'acide chlorhydrique était jadis considérée comme un phénomène tout spécial, nous venons de voir que la forme générale de l'isotherme rend ce phénomène inévitable. Au contraire, quand l'accroissement de la solubilité est précédé d'une diminution, cela constitue une particularité tout à fait accidentelle.

Nous pourrons, en conséquence, être assurés que chez le grand nombre de chlorures chez lesquels (surtout d'après M. Engel), on n'a observé jusqu'à présent que la seule diminution de solubilité, l'addition ultérieure de HCl provoquera, spécialement sous une pression plus élevée, l'augmentation de la solubilité; à moins que celle-ci ne fût pas réalisable, le système hétérogène s'étant modifié précédemment par métamorphose de la phase solide ou liquide en une autre.

C'étaient les chlorures anhydres qui avaient montré le plus régulièrement jusqu'à présent l'abaissement de solubilité. Le chlorure ferrique ne fait pas exception à ce point de vue.

Nous n'avions pas considéré jusqu'ici sa solubilité en présence de HCl.

La surface correspondant à Fe_4 (IV), limitée d'une part

---

[1]) *Ann. de Chim. et de Phys.* 6e série. t. 17, p. 345.

par la surface III, relative à Fe_5, confine naturellement de l'autre à l'hydrate immédiatement inférieur. Or, nous n'en avons pas découvert de cette nature, et ce qui se rencontre à côté du quatrième hydrate, c'est le chlorure ferrique anhydre, que nous désignons par Fe_0. La courbe de solubilité pure *I K* (fig. 2) de cette phase a été précédemment étudiée de 66° à 100°. Au-dessous de 66°, la solution renfermant Fe_0 est instable relativement à Fe_4. Des isothermes complets des solutions renfermant *H Cl*, qui se raccordent avec le plan horizontal, ne seraient donc possibles qu'au-dessus de 66°; et au-dessous de cette température ces isothermes couperaient ceux appartenant à Fe_4 avant d'atteindre ce plan horizontal. Ils donneraient ainsi une courbe pour les solutions renfermant $Fe_4 + Fe_0$, dont la température maxima est voisine de 66° (point *I*).

Dans la Pl. I ces divers isothermes, d'une part comme de l'autre de 66°, ne sont pas visibles. Ils coïncident en effet les uns avec les autres dans les limites des erreurs, et coïncident également avec la courbe *I O* (voir le tableau 5).

Cette circonstance s'explique en premier lieu par ce que la solubilité pure de Fe_0 est presque indépendante de la température (courbe *I K*), au moins dans le voisinage de 66°. Pour toutes les températures considérées, la teneur initiale coïncide, dans le plan horizontal de la Pl. I, avec le point *I*.

Il aurait cependant pu se faire que l'addition de *H Cl* aurait amené une certaine différence dans la direction des isothermes à diverses températures. Mais, en réalité, cette différence est trop petite pour être susceptible d'une expression exacte, de sorte que dans le schéma de la Pl. I les parties connues des isothermes correspondant à Fe_0 se recouvrent mutuellement.

Il résulte de ceci que dans la Pl. II, la surface V, qui exprime les solutions coëxistant avec Fe_0, différera peu d'un plan, coupant le plan horizontal sous une légère inclinaison à droite.

Les isothermes de Fe_0 nous montrent donc d'une manière très-nette, dans les limites où les expériences ont été faites

(jusque 1 atm. de pression), la diminution de solubilité qui s'établit du moment que l'on commence à ajouter $H\,Cl$.

Cependant on devrait voir ici encore les isothermes, prolongés davantage, modifier leur course dans le sens d'une augmentation dans la teneur en $Fe\,Cl_3$. C'est-à-dire que l'addition de $H\,Cl$ devrait provoquer un accroissement de solubilité de $Fe\,Cl_3$. Si en effet nous nous représentons l'isotherme complété, il pourrait être prolongé jusqu'à ce qu'il exprime une solution renfermant uniquement $H\,Cl$ et $Fe\,Cl_3$.

On conçoit cependant que le système puisse ici encore se transformer en un autre avant que l'isotherme change de direction. Il faudra considérer en particulier l'apparition d'un nouveau liquide, composé en majeure partie de $H\,Cl$. Combien de $Fe\,Cl_3$ ce liquide sera capable de dissoudre, et comment les systèmes ultérieurs se rattacheront à celui-ci, voilà ce qu'on ne saurait dire d'avance. Il est même incertain si l'on pourrait poursuivre cette étude jusqu' au point de fusion de $Fe\,Cl_3$ (260°)[1]). Il pourrait, en effet, y avoir dissociation.

Il est remarquable que la diminution de solubilité, par l'addition de $H\,Cl$, de $Fe_2\,Cl_6$ et de tous ses hydrates, s'observe à des températures où la solubilité pure se modifie peu ou ne se modifie pas du tout avec la température, dans des circonstances où les chaleurs de dissolution sont donc nulles ou insignifiantes. Peut-être des recherches ultérieures dans cette direction seront-elles de nature à jeter une nouvelle lumière sur la constitution des solutions concentrées.

V. Solutions en équilibre avec deux phases solides binaires, ou avec une phase binaire et un des constituants.

Nous avons déjà considéré, à propos de la description de la surface courbe I, relative à Fe_{12}, la coube $C\,L$, qui joint

---

[1]) Récemment déterminé par M. Arctowski, *Zeitschr. f. anorg. Chemie.* Bd. 7, p. 168.

les points d'intersection de cette surface avec celle relative à Fe_7. Cette courbe débutait au point C, le point de fusion commun des deux hydrates. Au-dessus de cette température les isothermes des deux hydrates ne venaient pas en contact l'un avec l'autre. Au-dessous de cette température ils se coupaient en se rendant mutuellement instables en partie.

La courbe CL représentait donc la limite commune des portions stables des surfaces, et donnait la série des solutions capables de coëxister avec les deux hydrates à diverses températures.

C représente la température maxima et une teneur en acide chlorhydrique égale à zéro. A partir de ce point C la teneur en acide chlorhydrique augmente à de plus basses températures. C'est ce qui résultait de la forme générale des isothermes et de leur développement quand on abaisse la température. Mais ces déductions n'étaient toutes applicables en somme que pour des températures peu éloignées des points de fusion des deux hydrates. La possibilité n'est donc pas exclue que dans le cas d'autres substances et d'un abaissement continu de la température une courbe telle que CL ramènerait à des points correspondant à une moindre teneur en HCl.

Il n'en a pas été ainsi dans la présente étude. Les courbes EM, GN, IO, qui expriment respectivement les solutions en équilibre avec $Fe_7 + Fe_5$, $Fe_5 + Fe_4$, $Fe_4 + Fe_0$, se comportent absolument de la même manière que la courbe CL. Toutes ont leur origine et leur température maxima au point de fusion commun des deux phases solides, et toutes présentent, quand la température s'abaisse, un trajet qui indique une teneur plus forte en HCl (voir Pl. II, ainsi que la Pl. I et les tableaux 9—12).

En général, l'abaissement de température amènera également une modification de la teneur en $FeCl_3$ de la solution commune des deux phases. Cette modification est très-peu importante pour la courbe CL. Cette courbe est en conséquence presque verticale dans la Pl. I. Les courbes EM,

G N, *10* au contraire, montrent toutes par leur trajet que la teneur en $Fe\,Cl_3$ diminue et se dirigent donc dans la Pl. I vers la droite.

La teneur en $Fe\,Cl_3$ est, en tous les points terminaux, intermédiaire entre celle en les deux phases solides, appartenant à la courbe. Considérons donc l'hydrate qui présente la teneur en fer la plus faible. Les solutions exprimées par les courbes se rapprocheront de cette teneur quand la température s'abaisse et pourront finalement la dépasser. C'est ce qui arrive en réalité dans le cas de la courbe *E M* pour Fe_7, dans celui de la courbe *G N* pour Fe_5, dans celui de la courbe *10* pour Fe_4. Il suffit que l'on trace dans le schéma de la Pl. I des lignes verticales ou dans celui de la Pl. II les lignes de l'abaissement du point de fusion des hydrates purs, partant des points *D*, *F*, *H*, pour voir que ces lignes vont couper les courbes, exprimant les solutions des deux phases, respectivement à 17°, 50°, 30°. A ces températures les solutions des deux phases en équilibre présentent donc le même rapport $Fe\,Cl_3 : H_2O$ que dans l'hydrate le plus riche en eau.

A des températures plus élevées, tous les isothermes présentent également des solutions plus riches et plus pauvres en fer que l'hydrate. A des température plus basses au contraire, seules celles à plus faible teneur en fer sont susceptibles d'existence.

Il résulte de ceci que les hydrates Fe_7, Fe_5, Fe_4, qui se liquéfient au-dessus de 17°, 50° ou de 30° par addition de $H\,Cl$, passant d'abord en solution saturée, puis en solution non saturée, se décomposent au-dessous de ces températures par l'action de $H\,Cl$ en déposant la phase immédiatement voisine à plus forte teneur en fer, savoir Fe_5, Fe_4, Fe_0. En même temps prend naissance la solution appartenant à la courbe commune. Une addition ultérieure de $H\,Cl$ n'altère plus la solution, mais en augmente la quantité, jusqu'à ce que l'hydrate primitif ait disparu.

Nous rencontrons donc ici pour la première fois trois exemples de déshydratation d'un hydrate salin sous l'influence

de l'addition d'un troisième constituant (*H Cl*). Les circonstances dans lesquelles cette déshydratation se produit sont maintenant susceptibles d'une détermination précise. On connaissait déjà quelques exemples du fait d'après des recherches antérieures (surtout celles de MM. Engel et Ditte). Des règles fixes n'avaient toutefois pu être données jusqu' à présent.

Les recherches qui précèdent ont fait voir que la déshydratation dont il s'agit s'accomplit pour chaque hydrate à une température déterminée; mais que d'autre part un hydrate quelconque ne doit pas nécessairement la présenter (c'est ce qui arrive p. ex. pour Fe_{12}). Il faut en effet un trajet particulier de la courbe de dissolution commune des deux hydrates [1]).

Si une courbe déterminée présente un trajet en sens contraire, de manière que la teneur en sel de la solution augmente en même temps que la température s'abaisse, cette circonstance pourrait rendre possibles des solutions salines de même teneur en sel que l'hydrate le plus riche, même alors que cette proportion ne serait pas susceptible d'existence en solution pure. En effet, l'hydrate se décompose, avant d'avoir atteint sa température de fusion, en son hydrate immédiatement inférieur. Ce cas se réalise très-fréquemment. Il en résulterait qu'à haute température un pareil hydrate serait encore décomposé par *H Cl*, mais qu'à température plus basse cette décomposition n'aurait pas lieu.

---

[1]) La décomposition des hydrates supérieurs sous l'influence de *H Cl* fournit une excellente méthode de préparation des hydrates inférieurs, que l'on ne saurait former par l'action de la chaleur aux dépens des hydrates supérieurs parce qu'ils subissent un commencement de décomposition. Il va de soi que les conditions les plus favorables ne sauraient être énumérées que si l'on connaissait exactement les isothermes des solutions ternaires. C'est ainsi que l'on obtient, aux dépens de Fe_5, la plus forte proportion de Fe_4, quand on fait agir, sur 100 H_2O de Fe_5, $\pm$ 15 mol. *H Cl*, et que l'on refroidit à 0°. Cela se déduit sans peine par voie graphique de la Pl. I. Cette méthode est malheureusement peu propre à préparer des cristaux privés d'acide chlorhydrique.

On pourrait croire que dans le cas d'une grande différence de direction des deux courbes dans l'espace, délimitant dans la Pl. II la surface courbe d'un hydrate à l'égard de ses deux hydrates les plus voisins, ces courbes pourraient se rencontrer à basse température et rendre ainsi susceptible d'existence une solution, en équilibre avec l'hydrate considéré et les deux hydrates qui le précèdent et le suivent. Au-dessous de cette température, l'hydrate intermédiaire disparaîtrait et les deux hydrates latéraux existeraient l'un à côté de l'autre. Mais ce cas est impossible. Il reviendrait, au point de vue thermodynamique, au fait qu'à cette température le potentiel de l'hydrate intermédiaire serait égal à la somme des potentiels des hydrates avoisinants, pour des quantités telles qu'on pourrait en former une molécule de l'hydrate intermédiaire. Or, une proportion pareille ne saurait se présenter dans le cas de trois combinaisons chimiques des deux constituants.

VI. Solutions en équilibre avec des phases ternaires solides.

Forme générale des isothermes. Il faudra tenir compte, comme phases ternaires, des combinaisons $Fe_2 Cl_6 . 2 H Cl . 4 H_2 O$, $Fe_2 Cl_6 . 2 H Cl . 8 H_2 O$ et $Fe_2 Cl_6 . 2 HCl . 12 H_2 O$, dont les propriétés et les modes de préparation se trouvent déjà décrits au § II (p. 99). Nous les représenterons, pour abréger, par les symboles D_4, D_8, D_{12}. Leur composition se trouve exprimée Pl. I par les points P, Q, R. Comme ils renferment tous une proportion identique de $Fe_2 Cl_6$ et $H Cl$, les trois points sont situés sur une ligne droite passant par O.

Les trois composés devraient, selon les idées de M. Engel [1]), être considérés comme des combinaisons de $Fe_2 Cl_6$, Fe_4 ou Fe_8 avec 2 ($H Cl$, $2 H_2 O$). Il ne nous est pas possible d'admettre cette hypothèse; car parmi les chlorhydrates des chlorures qui nous sont connus il y en a déjà plusieurs

[1]) *Ann. de Chimie et de Phys.*, 6e série, t. 17, 1889, p. 379.

renfermant plus de molécules d'eau que l'hypothèse en question ne peut expliquer. Il reste d'ailleurs, comme le présent exemple le prouve une fois de plus, beaucoup de combinaisons pareilles à découvrir. Enfin tous les composés connus n'ont été obtenus que sous une faible pression d'acide chlorhydrique; et il n'est donc pas impossible que sous pression plus forte les solutions moins aqueuses des chlorures donneraient également des chlorhydrates, avec moins de deux molécules H_2O pour une molécule $H\,Cl$.

En outre, l'hypothèse d'une combinaison plus intime de deux constituants dans le composé ternaire nous semble ne pas avoir la moindre valeur, aussi longtemps que cette supposition ne repose que sur une concordance de formules [1]).

Pour ce qui concerne spécialement nos combinaisons de chlorure ferrique, on pourrait avec la même raison les considérer comme des combinaisons respectivement de Fe_4, Fe_8, Fe_{12} avec $H\,Cl$ [2]). Considérées comme des composés binaires pareils, elles devraient donner à des températures inférieures à leurs points de fusion deux solutions saturées; l'une renfermant plus de $H\,Cl$ que la phase solide; l'autre en renfermant moins. Les proportions de $Fe_2\,Cl_6$ et H_2O devraient en même temps rester les mêmes. Supposons que ces solutions soient, pour une température déterminée, et dans le cas de D_{12}, représentées par les points a et a'. Si l'on

---

[1]) Il en est tout autrement des idées de Werner p. ex., sur une fixation plus intime entre $Pt\,Cl_6$ dans des combinaisons telles que $K_2\,Pt\,Cl_6$ et $H_2\,Pt\,Cl_6$. Ces idées reposent en effet sur les phénomènes physiques particuliers que ces corps présentent en solution. Mais si l'on étend, simplement pour des raisons d'analogie de formules, la même manière de voir à tous les sels doubles de même espèce, on s'y prend à notre avis d'une façon trop hâtive et peu justifiée.

[1]) Le composé $Fe_2\,Cl_6.\,8\,H_2O$ n'a pas été isolé jusqu'ici. Il semble même ne pouvoir se déposer sous une forme stable de ses solutions aqueuses Ce fait ne constituerait pas, à notre avis, une preuve quelconque contre les idées de Werner ou celles de M. Engel. La solution chlorhydrique pourrait en effet renfermer des hydrates impossibles à isoler à l'état solide.

considérait d'autre part D_{12} comme une combinaison binaire de $Fe_2\ Cl_6 . 2\ H\ Cl$ avec $12\ H_2O$, il devrait exister à la même température deux solutions saturées *b* et *b'* avec une teneur respectivement plus grande et plus petite en $H_2\ O$, mais avec les mêmes proportions de $Fe_2\ Cl_6$ et $H\ Cl$ que chez D_{12}. On pourrait enfin considérer encore D_{12} comme une combinaison binaire de $Fe_2\ Cl_6$ avec $2\ (H\ Cl,\ 6\ H_2\ O)$, et cette hypothèse impliquerait l'existence de deux solutions saturées *c* et *c'*, renfermant plus ou moins de $Fe_2\ Cl_6$, mais les mêmes proportions de $H\ Cl$ et H_2O. Les trois manières de voir sont également justifiées à l'égard du phénomène de dissolution.

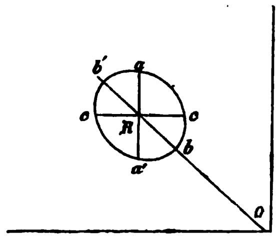


Fig. 9.

On pouvait s'attendre, dans le cas de proportions variables des trois constituants, à obtenir une série de solutions saturées dont les points successifs joindraient les uns aux autres les points déjà indiqués et formeraient de cette manière une courbe de dissolution fermée *a b' c a' b c' a*, enveloppant le point *R*.

Dans le travail théorique cité ci dessus (l. c. p. 114), l'un d'entre nous a montré comment on peut déduire ce schéma de considérations thermodynamiques et prouver qu'il s'applique à toutes les combinaisons ternaires. Nous allons en donner les premiers exemples expérimentaux.

La courbe de dissolution fermée se rencontre dans sa forme la plus évidente chez la combinaison ternaire D_8. Le point de fusion du composé est — 3°. La courbe de dissolution correspondant à — 6° est déterminée par huit points (Tableau 7), qui permettent d'en déterminer assez exactement la forme. La courbe de — 4,5° n'est bien déterminée que dans sa moitié inférieure; dans celles de — 10° et — 20° au contraire, la parties inférieure fait défaut, et à cette dernière température la partie moyenne de la région supérieure demeure quelque peu incertaine à cause de l'impossibilité de faire

passer en solution, à la pression atmosphérique, plus de ± 35 mol. HCl sur 100 mol. H_2O. Cependant le schéma entier se laisse, dans ses grands traits, déduire de ces déterminations avec une certitude absolue.

Dans le cas du composé ternaire D_{12}, dont le point de fusion est — 6°, une courbe fermée a été déterminée pour — 10° (voir Tableau 8) et une partie de courbe pour — 20°.

Les exemples précédents déterminent donc expérimentalement la forme générale des isothermes de dissolution d'une combinaisen ternaire. Il s'est trouvé également que la courbe fermée acquiert une amplitude d'autant plus grande que la température s'abaisse davantage au-dessous du point de fusion de la combinaison ternaire. Cette règle n'a cependant qu'une application restreinte, savoir aux seuls cas où les températures ne sont pas trop éloignées du point de fusion.

Si l'on mesure de nouveau les isothermes sur l'axe des températures, à partir du point de fusion, il en résulte une surface conique (VII), qui se termine à la température de fusion en une pointe mousse. C'est ce que la Pl. II montre parfaitement pour la combinaison D_8.

Comme dans le cas des surfaces courbes relatives aux phases binaires, des points situés en dehors du cône représentent des solutions non-saturées; des points intérieurs expriment des solutions sursaturées ou des mélanges de sel double et de solution saturée.

Dans le cas du composé D_{12}, il n'y a qu'une partie très-restreinte de la figure qui devient visible. Ce n'est pas seulement le composé à son point de fusion qui est instable pour ce qui concerne Fe_{12}, mais il en est de même de tous les points des isothermes jusque — 12,5°. C'est ce qu'il est facile de déduire de la Pl. I. L'isotherme circulaire de — 10° n'a donc pu être déterminé que grâce au dépôt suffisamment retardé de l'hydrate.

Les isothermes correspondant aux basses températures passent d'une part sur le domaine des solutions sursaturées de

Fe_{12}, de l'autre côté sur le domaine de D_8. Leur instabilité prend en même temps des proportions telles, que des parties considérables deviennent irréalisables La surface courbe VIII, exprimant Pl. II les solutions stables saturées renfermant D_{12}, est donc entièrement comprise entre les surfaces Fe_{12} et D_8, et ne représente qu'une partie très-restreinte du cône entier. Mais dans le moulage en plâtre ce cône a pu être reproduit en creux. Vue par derrière, la surface VIII constitue donc une parties de ce cône dont la région antérieure, jusqu' au sommet correspondant à — 6°, est complètement cachée sous la surface I.

Quant à la surface relative à D_8, les isothermes compris entre — 3° et — 4,5° sont aussi les seuls qui se réalisent complètement. Déjà la courbe relative à — 6° franchit par sa partie inférieure les limites du domaine de Fe_7. La courbe de — 10° passe d'une part dans le domaine de Fe_{12}, de l'autre dans celui de Fe_5. La courbe de — 20° empiète sur les domaines de D_{12} et de Fe_4 et ainsi de suite. Mais comme vers le haut les isothermes peuvent se développer librement, leur caractère général se montre plus clairement que dans le cas de D_{12}.

Le composé D_4, au contraire, n'a pas permis de déterminer un seul isotherme d'une manière complète (voir le Tableau 6). Cela tient en partie à ce que les déterminations n'ont pas été poursuivies au-dessus de la pression atmosphérique; en partie aussi à ce que ces isothermes rencontrent très-rapidement vers le bas le domaine de Fe_4, et vers la gauche celui de Fe_0. Il n'y a donc pas moyen de les poursuivre plus loin. Il est même quelque peu incertain, d'après la direction de la courbe de dissolution OZ, relative à $D_4 + Fe_0$, que le point P ne tombe pas dans le domaine de Fe_0 et que le point de fusion de D_4 ne puisse alors être déterminé sans élimination de Fe_0. Comme cette opération doit se faire en tube fermé, nous n'avons pu décider cette question. Nous avons admis dans la Pl. II que le point de fusion est encore tout justement susceptible d'existence.

La position des isothermes relatifs à D_4, dans les limites où ils sont réalisables, rend très-claire la méthode de préparation de D_4, telle que l'ont employée MM. Sabatier et Engel. [1])

Chez tous les sels doubles hydratés, antérieurement étudiés, les points de fusion n'étaient pas susceptibles d'existence. Les isothermes qu'il y avait moyen de déterminer se rapportaient donc toujours à des températures de beaucoup inférieures. Il n'y a donc pas lieu de s'étonner que la forme générale de la courbe et son caractère de courbe fermée n'aient pas été observés plus tôt. Plus, en effet, la température est basse, plus il est probable que l'isotherme entier n'est pas réalisable, mais que seulement des parties très-restreintes en représenteront des solutions stables.

Déductions de la forme des isothermes. On peut toujours mener, à l'isotherme complet d'une combinaison binaire (voir § IV), une tangente du point O, et une autre parallèle à l'un des axes; mais il n'est pas toujours possible d'en mener une autre parallèle au deuxième axe. Dans le cas des courbes

---

[1]) Ils ont préparé l'un et l'autre D_7 en saturant Fe_5 fondu par $H\,Cl$, et refroidissant le liquide ainsi obtenu. On lit sans peine sur la Pl. II comment après introduction de 35 $H\,Cl$ (sur 100 mol. H_2O de l'hydrate), on se trouve conduit à la limite où le domaine de Fe_4 passe à celui de D_4, dans le cas de solutions renfermant 5 H_2O sur $Fe_2\,Cl_6$. Celles-ci doivent alors être refroidies au-dessous de 10°. Plus on y introduit de $H\,Cl$, moins on a besoin de refroidir pour obtenir le dépôt de D_4. M. Engel a préparé une solution de le composition Fe_2Cl_6. 5 H_2O. 2,2 $H\,Cl$ (40 $Fe\,Cl_3$ et 44 $H\,Cl$ sur 100 H_2O). D'après nos isothermes, pareille solution pourrait déjà déposer D_4 au-dessous de 25°. Si l'on part de Fe_5, ce sont là les circonstances les plus favorables, car on ne peut guère introduire plus de $H\,Cl$ sous la pression atmosphérique. Plus on refroidit la solution, plus on obtiendra de D_4. A — 20° la moitié environ de la solution se prendra à l'état solide. Comme Fe_5 est très-facile à avoir pur, ce mode de préparation est à recommander quand on n'a pas besoin, comme nous dans nos expériences, de fragments compacts de l'hydrate.

fermées, deux tangentes de chacune de ces trois espèces sont toujours possibles (fig. 9, 10, 11).

Les points de tangence *b*, *d* correspondent respectivement au minimum et au maximum des rapports $\frac{H\,Cl}{Fe\,Cl_3}$, $\frac{Fe\,Cl_3}{H_2O}$, $\frac{H\,Cl}{H_2O}$, parmi toutes les solutions exprimées par les points de la courbe.

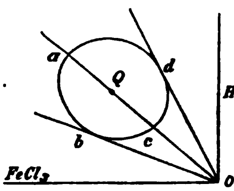


Fig. 9.

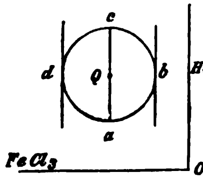


Fig. 10.

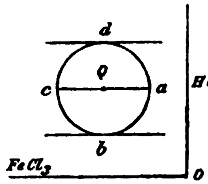


Fig. 11.

Partageons ensuite la courbe en deux parties par une droite *a Q c*, qui joint les points possédant pour les rapports indiqués la même valeur que la combinaison solide. L'un deux, le point *a*, indique une teneur plus faible, le point *c* au contraire une teneur plus forte [1]) en le troisième constituant, c'est-à-dire respectivement en H_2O, $H\,Cl$, $Fe\,Cl_3$ dans les fig. 9—11.

Comment se comportent les solutions quand on y ajoute ce troisième constituant? On arrive sans peine par voie graphique au résultat suivant.

L'addition à la solution *a* du troisième constituant la transforme peu à peu en une combinaison solide *Q*. Si l'addition continue, la solution *c* prendra naissance en proportions croissantes, jusqu'à ce que la combinaison ait disparu.

Mais si l'on part d'une solution légèrement différente de *a*, l'addition du troisième constituant conduira successivement à toutes les solutions, soit de la série *a b c*, soit de la série *a d c*, suivant que la solution initiale est située d'une part ou de l'autre de *a*. Le long de *a b* ou *a d*, la métamorphose de la

[1]) Les points *a* et *c* ne doivent pas nécessairement exprimer, parmi tous les points de la courbe, la teneur respectivement la plus faible et la plus forte en ce troisième constituant.

solution est accompagnée du dépôt de Q; le long de bc ou dc il y a dissolution du même corps. On n'arrive naturellement en c que s'il y a en présence une quantité infinie de Q.

Le résultat obtenu s'exprimera d'une manière absolument générale comme suit:

Quand, dans le cas d'une combinaison ternaire, il y a un isotherme de dissolution complet, cet isotherme se décompose pour chacun des constituants en quatre parties. Deux d'entre elles sont caractérisées par ce que l'addition du constituant donne successivement à la solution les compositions exprimées par les points de l'isotherme, en même temps qu'il y a dépôt de la combinaison. Chez les deux autres le même phénomène se produit, mais accompagné de dissolution.

On ne saurait dire d'avance laquelle de ces diverses parties des isothermes il y aurait moyen de réaliser dans un cas donné. Leur différence n'avait été observée jusqu'ici que dans le cas du sel double $PbI_2.KI.2H_2O$ [1]). La règle ici donnée rend ce qui a été dit à ce propos d'une application beaucoup plus générale.

On pourrait, au lieu d'ajouter un des constituants, en ôter. Tous les phénomènes s'observeraient dans ce cas en sens inverse. Mais comme on ne peut enlever que des constituants volatils, ce procédé est d'une application restreinte.

Les conclusions précédentes ont été toutes obtenues par l'étude de la forme des isothermes de dissolution pour la combinaison ternaire seule. Si nous considérons de plus les isothermes existants à une température donnée pour les autres phases solides, il y a encore d'autres résultats à déduire des faits. Ainsi pour ce qui regarde les phénomènes présentés par les combinaisons ternaires au contact de l'eau.

---

[1]) *Arch. Néerl.*, T. XXVI, p. 213.

Nous avons montré précédemment [1]) que chez tous les sels doubles une partie peut commencer par passer en solution sans se modifier; et cela même dans le cas des sels qui ne sont pas solubles sans décomposition, c'est-à-dire ne donnent pas de solution saturée où les deux sels présentent la même proportion que dans la combinaison solide. Cette règle se vérifie de nouveau pour D_{12}.

Si à des températures auxquelles D_{12} peut exister à l'état solide, on introduit cette combinaison dans de l'eau, elle commence par se dissoudre. La solution n'est pas saturée au début. L'addition ultérieure du composé fait que Fe_{12} commence à se précipiter; et la composition de la solution parcourt l'isotherme de l'hydrate jusqu'au point où D_{12} et F_{12} sont susceptibles de coëxister avec la solution. Pour une température et une proportion d'eau et de D_{12} déterminées, il y aura moyen de trouver sans peine, par voie graphique, ce qui doit arriver.

La manière dont se comporte D_8 est différente. Il peut exister une solution saturée à partir du point de fusion (— 3°) jusque — 10°. Cela n'a lieu toutefois, le composé étant mis en contact avec de l'eau, qu'après un dépôt temporaire de Fe_{12}, qui disparaît de nouveau plus tard. C'est ce qui se déduit de ce que dans la Pl. I la droite $O\,Q$ coupe les isothermes de Fe_{12} relatifs aux températures nommées ci-dessus (fig. 12). Depuis — 10° jusque — 13°, D_8 se comporte comme D_{12}, car les isothermes de D_8 et Fe_{12} se rencontrent avant de couper la droite $O\,Q$ (fig. 13). Au dessous de — 13° il en est de nouveau autrement. L'isotherme relatif à Fe_{12} rencontre alors en premier lieu l'isotherme de D_{12}; la solution et l'hydrate Fe_{12} précipité s'additionnent au sel D_8 ajouté pour donner D_{12}, de telle sorte que la masse se solidifie entièrement.

Dans le cas de D_4, les choses sont encore plus compliquées. Pour ne citer qu'un seul fait, entre — 3° et — 10°, où

[1]) *Arch. Néerl.* T. XXVIII, p 16.

les isothermes de Fe_{12}, D_8 et D_4 ont à peu près l'aspect montré fig. 14, l'addition de D_4 à de l'eau provoque d'abord la dissolution (de O à a); puis Fe_{12} se dépose en partie (a jusque b) Plus tard encore ce sel se redissout (entre b et c) pour faire place ensuite à D_8; et finalement la masse entière devient solide. L'addition ultérieure de D_4 donne aux dépens de D_8 une solution d; entre d et e il y a simplement dissolution; en e enfin la solution est saturée par rapport à D_4. A d'autres températures il se présente de nouveau d'autres phénomènes, qu'il serait trop long de vouloir tous exposer ici.

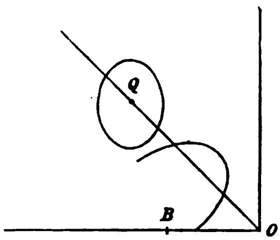


Fig. 12.

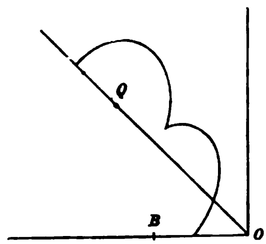


Fig. 13.

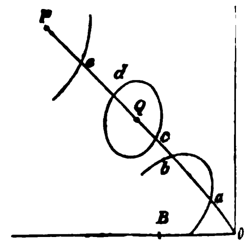


Fig. 14.

Un examen plus détaillé des isothermes permet, si l'on fait un bon usage de la méthode graphique, de déduire de la Pl. I tous les phénomènes particuliers que l'on observe en mélangeant dans toutes les proportions les diverses phases ou les divers constituants. Le peu que nous en avons dit suffira pour faire comprendre combien de peine il a coûté de débrouiller cet écheveau de faits, rendus souvent plus compliqués encore s'il vient s'y ajouter des phénomènes de sursaturation

VII. Cas des solutions en équilibre avec une phase ternaire et une autre phase solide.

Les surfaces courbes relatives aux phases ternaires se sont trouvé réalisables dans des limites restreintes seulement, par suite de leur rencontre avec les surfaces relatives à d'autres phases En joignant les points de rencontre relatifs à des tempé-

ratures différentes, on obtient (Pl. II) des courbes dans l'espace limitant de divers côtés la surface courbe d'une phase ternaire, et exprimant les solutions qui peuvent se trouver en équilibre en même temps avec la phase ternaire et avec une autre phase. Ces courbes se trouvent reproduites en projection Pl. I.

C'est évidemment l'expérience qui doit décider dans quel ordre s'opère le concours des diverses phases.

Nous avons obtenu

O Z	comme	courbe	pour	$D_4 + Fe_0$	(tableau 13)
O S	»	»	»	$D_4 + Fe_4$	(» 14)
S N	»	»	»	$D_8 + Fe_4$	(» 15)
N M	»	»	»	$D_8 + Fe_5$	(» 16)
M U L	»	»	»	$D_8 + Fe_7$	(» 17)
L V	»	»	»	$D_8 + Fe_{12}$	(» 18)
V X Y	»	»	»	$D_{12} + Fe_{12}$	(» 19)
S T	»	»	»	$D_4 + D_8$	(» 20)
V W	»	»	»	$D_8 + D_{12}$	(» 21)

Parmi ces courbes, il y en a une relative à une phase ternaire et l'un des constituants (no. 13), six pour une phase ternaire et une binaire (no. 14—19), deux courbes pour deux phases ternaires (no. 20, 21). Cinq des neuf courbes sont connues jusqu'à leurs points terminaux. Ceux-ci sont nécessairement situés hors des axes, car chacune de ces combinaisons de deux phases solides renferme les trois constituants; et il faut donc que ceux-ci soient présents dans toute la série de solutions, exprimées par les divers points de la courbe. C'est par là que ces courbes se distinguent de celles relatives à deux phases binaires formées des mêmes constituants (comme les nos 9—12), qui sont toujours dirigées vers l'axe portant les points relatifs à la composition des deux phases binaires

Ces dernières courbes ont été, pour cette raison, précédemment (*Arch. Néerl.* T. XXVIII. p. 28) distinguées sous le nom de *courbes latérales* des premières courbes, ou *courbes intermédiaires*.

O Z, *S T*, *V Y*, *V W* sont également des courbes intermédiaires de cette nature, mais dont la délimitation vers une de leurs extrémités n'est pas connue, attendu que les recherches n'ont pas été poussées assez loin.

Nous avons, dans le travail théorique cité, appelé l'attention sur une propriété spéciale de ces courbes intermédaires, qui les distingue des courbes latérales. Ces dernières atteignent, en leurs points terminaux sur les axes, en même temps leur température maxima. Des courbes intermédiaires peuvent également présenter une température maxima; mais elles peuvent de plus, à partir de ce point, se développer dans deux sens vers les températures plus basses.

On s'en rendra le plus clairement compte en examinant la ligne d'intersection des surfaces courbes relatives à D_8 et Fe_7, telle qu'elle est représentée schématiquement fig. 15. Le développement des isothermes relatifs à D_8 sera déjà troublé, un peu en-dessous du point de fusion, par la rencontre des isothermes relatifs à Fe_7. Ces isothermes commencent par se toucher vers — 4,5°. Or, il a été démontré par voie thermodynamique que le point de contact *U* des deux courbes de dissolution (à — 4,5°) doit être situé sur la droite *D Q*, joignant les points qui expriment la composition des deux phases solides. A des températures inférieures à — 4,5°, le plus grand développement que prennent les deux courbes fera qu'elles se coupent; et cette intersection aura lieu en deux points, p. ex. *a* et *b* à — 6°.

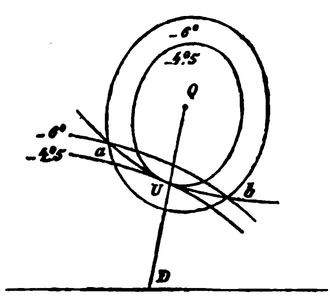


Fig. 15.

Ainsi prend naissance la courbe de dissolution commune *a U b* des deux phases D_8 et Fe_7. Le point *U* exprime la solution correspondant à la température maxima de la courbe *a U b*. Cette solution peut être formée aux dépens de *Q* et *D*; et la

température de $-4,5°$ est donc le point de fusion commun des deux phases solides D_8 et Fe_7.

Les deux branches de courbe Ua et Ub ne s'étendent pas bien loin dans le cas actuel, car les isothermes de Fe_7 n'ont qu'une étendue très-restreinte, et ceux de D_8 ne tardent donc pas à couper, au-dessous de $-4,5°$, les isothermes de Fe_8 et Fe_{12} au lieu de ceux de Fe_7, quand on abaisse la température.

La même chose a lieu quand se rencontrent les surfaces courbes relatives aux phases ternaires D_8 et D_4[1]. Leur courbe de dissolution commune $S\,T$ présente un point maximum à $-26,5°$. La solution exprimée par le point situé sur la droite $P\,Q$ prend naissance par le mélange des deux combinaisons ternaires en fusion. Partant de ce point de fusion, la courbe se dirige vers S et T, dans le sens des températures plus basses. L'une des branches se termine déjà en S, à $-27,5°$, parce qu'elle rencontre les courbes $O\,S$ et $N\,S$. L'autre branche pourra prendre une longueur considérable, mais n'a pu être déterminée au delà de $-30°$. La forme générale des isothermes relatifs à D_4 et D_8, depuis les températures plus élevées jusque $-20°$, permet de prévoir, comme dans le cas précédent, l'apparition de deux points d'intersection au-dessous de la température de contact.

La courbe $L\,V$, correspondant à $D_8 + Fe_{12}$, présente de même une température maxima au point de fusion commun. Cela résulte à l'évidence de ce que cette courbe est encore coupée par la droite $Q\,B$. Mais ce point d'intersection est situé si près du point L, que le point de fusion commun coïncide réellement avec cette température. L'une des branches de la courbe est donc ici infiniment petite.

La courbe $O\,S$ relative à $D_4 + Fe_4$ montre la particularité de se terminer exactement à sa température maxima. Le point O est en effet situé presque précisement sur la droite $I\,P$. La deuxième branche de la courbe $O\,S$, qui devrait se diriger du point O vers les plus basses températures, fait ici complètement défaut.

Les courbes *OZ*, *SN*, *NM*, *VW* se terminent avant d'avoir atteint leur température maxima. Il n'y a donc qu'une partie de l'une des branches qui se réalise, et l'autre fait entièrement défaut. Chez deux d'entre elles cependant le point de fusion commun a pu être encore déterminé comme état d'équilibre instable. La courbe *NM* relative à $D_8 + Fe_5$ s'étend de — 17° à — 7,3°. Prolongée davantage, elle exprimerait des équilibres instables par rapport à Fe_7. Le dépôt de cette phase peut être cependant très-facilement retardé. C'est ainsi que le point de fusion commun de $D_8 + Fe_5$ a pu être déterminé. Il est situé à — 5°. La solution qui a pris naissance est représentée par le point 186, qui donnerait donc la température maxima de la courbe *NM*, si l'on pouvait prolonger celle-ci. Il est de nouveau situé sur la droite qui réunit les points correspondant aux deux phases solides (*FQ*).

Il en est de même de la courbe *VW*, relative aux deux phases ternaires D_8 et D_{12}. On la connaît depuis — 20° jusque — 13°, où elle se termine en *V*, parce qu'elle y rencontre les courbes *VL* et *VX*. Cependant maintenant encore le point de fusion commun de D_8 et D_{12} a pu être très-facilement déterminé, et s'est trouvé être — 10,5°. La solution coïncide avec le point 166 sur l'isotherme correspondant à D_{12} et relatif à — 10°, situé sur la droite de raccordement *QR*. On voit Pl. I que l'intersection des isothermes à basse température se transforme vers — 10° environ en contact externe. Comme ce point de contact n'a pas pénétré bien loin dans le domaine de Fe_{12}, il peut être très-facilement déterminé.

Parmi les neuf courbes de dissolution relatives à deux phases solides, dont une au moins est une phase ternaire, six nous ont montré une température maxima (soit stable soit instable). Ce fait augmente considérablement le nombre des exemples connus, car l'un de nous [1]) avait trouvé les deux premiers exemples pour la combinaison de phases: sel double

[1]) Schreinemakers, *Arch. Néerl.* T. XXVIII, p. 73.

et glace [chez $CuSO_4 . (NH_4)_2 SO_4 . 6 H_2O$ et chez $CuCl_2 . 2 NH_4 Cl . 2 H_2O$] [1]). La forme des isothermes n'était d'ailleurs pas connue dans ces deux exemples, de manière que nous avons pu montrer ici pour la première fois par voie expérimentale que ces températures maxima prennent naissance quand les isothermes se trouvent en contact.

Tous les exemples cités montrent ce phénomène du contact externe des isothermes. La solution commune présente en conséquence une composition intermédiaire entre celles des deux phases solides, et la température maxima de la courbe est leur point de fusion commun.

Mais il est encore possible que les isothermes de deux phases présentent un contact interne. Le premier exemple de cette nature nous est offert par la combinaison de phases $D_{12} + Fe_{12}$. A des températures très-peu inférieures au point de fusion de D_{12} (— 6°), l'isotherme de cette combinaison est entièrement compris dans l'intérieur de l'isotherme de Fe_{12}. Mais quand la température s'abaisse davantage, les premiers isothermes se développent plus rapidement que les derniers, de manière qu'à une température déterminée il se produit un contact interne X à — 12,5°. A partir de cette température, et à toutes les températures inférieures, la sur-

---

[1]) C'est très-probablement dans le même sens qu'il faut interpréter les maxima de température récemment décrits par MM. Heycock et Neville (*Journ Chem. Soc.* vol. 65, p 65; février 1894), dans le cas des points de solidification des alliages ternaires. Ces auteurs ont conçu l'opinion que de pareilles températures doivent se rencontrer quand deux métaux sont ajoutés au troisième dans le même rapport où ils s'unissent entre eux en une combinaison binaire, (p. ex. $AuCd$ avec Pb, Bi ou Tl, et $Ag_2 Cd$ avec les mêmes métaux). La peine que l'on a à distinguer dans ces expériences les phases solides en présence a fait peser encore quelques doutes sur la conclusion de ces auteurs. Nous croyons celle-ci parfaitement exacte et nous recommandons d'employer notre mode de représentation des résultats, qui rendra les phénomènes également plus faciles à comprendre dans le cas d'un système de trois métaux.

face relative à D_{12} commence à devenir visible entre celles correspondant à D_8 et Fe_{12}. Il faut alors que l'on observe deux points d'intersection pour chaque température entre les isothermes de D_{12} et Fe_{12}, p. ex. *a* et *b* à — 15° (voir la figure schématique 16).

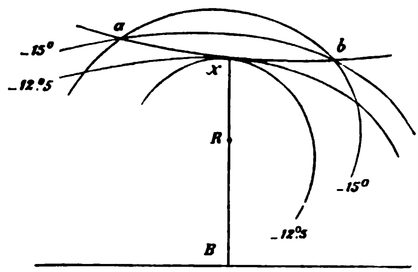


Fig. 16.

Ainsi prend naissance *a X b* comme courbe de dissolution commune, ayant en *X* sa température maxima, et dont les deux branches *X a* et *X b* se dirigent, partant de ce point, vers les températures plus basses. Dans le présent exemple, l'une des branches *X a* est de nouveau très-courte, car elle se termine à environ — 13°, température à laquelle, en *V*, elle rencontre la surface relative à D_8 et la courbe *VL*, relative à $D_8 + F_{12}$. De l'autre côté, la courte *V X Y* a été déterminée jusque —20°.

La température maxima en *X* n'est pas à présent le point de fusion commun des deux phases solides. Conformément à la théorie, la composition de la solution s'exprime bien encore actuellement par un point de la droite *B R*, joignant les points qui expriment Fe_{12} et D_{12}; mais ce point est situé sur le prolongement de cette droite au delà de *R*. La solution *X* ne peut donc prendre naissance que si D_{12} se liquéfie en déposant Fe_{12}.

La courbe *V X Y* est la première qui ait présenté une température maxima permettant d'observer une pareille métamorphose.

Tous les maxima de température observés ont été rassemblés dans le tableau 32.

Courbes de fusion et de transformation. Nous avons donc rencontré, chez les courbes relatives à deux phases solides, dont une

au moins est ternaire, deux espèces de températures maxima. Dans le premier cas (celui de la plupart des exemples) les deux phases se liquéfient et donnent une solution en rapport détérminé. Il dépendra alors de leur quantité relative laquelle des deux phases reste encore en présence quand la température maxima a été franchie.

Dans le deuxième cas, l'une des phases se transforme en la seconde ($D_{1,2}$ en $Fe_{1,2}$); cette dernière reste donc toujours présente à côté de la solution au-dessus du maximum de température de la courbe commune.

Des phénomènes de même espèce s'accomplissent quand on chauffe le système alors que celui-ci a une température peu différente du maximum.

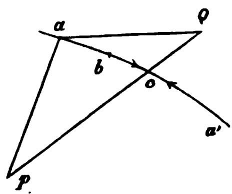


Fig. 17.

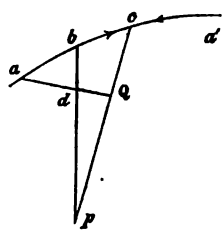


Fig. 18.

Soient fig 17 et 18 les deux courbes. Les courbes $a\,c\,a'$ ont leur température maxima en c; la température s'élève donc dans le sens des flèches. Si l'on chauffe, on déplacera, à partir de a, avec P et Q à l'état solide, et dans le sens vers c, le point qui exprime la solution. Il faut alors que dans le premier cas, pour passer par exemple de a en b, P et Q se dissolvent, car b se trouve compris dans l'intérieur du triangle $a\,P\,Q$; dans le deuxième cas au contraire Q se dissoudra et P se déposera, car on peut avoir $a + Q = d$ et $d \quad P = b$.

Il en est de même quand on part de a'.

La seule différence avec le processus qui s'accomplit à la température maxima consiste donc en ce que pendant la dissolution des deux phases, ou pendant que l'une se dissout et

l'autre se dépose, la solution présente change de composition et que par suite la température peut se déplacer dans le sens du maximum.

On pourrait donc, à cause de la concordance qui vient d'être signalée, distinguer comme courbes de fusion et de transformation les deux espèces de courbes. Un pareil mode de distinction ne serait pas seulement applicable aux courbes intermédiaires, mais encore aux courbes latérales (§ 5). Dans l'exemple actuel toutes les courbes latérales étaient également des courbes de fusion, dont les deux phases solides se mélangeaient par liquéfaction à la température maxima, et se dissolvaient en même temps à de plus basses températures.

Si nous examinons, armés de nos connaissances actuelles, les diverses courbes qui ont été déterminées jusqu' ici dans l'étude de systèmes formés de deux sels et d'eau, on en trouvera parmi elles quelques-unes dont le caractère de courbe de fusion ou de transformation se révèle par ce que, prolongées, elles iraient couper la droite de raccordement PQ des deux phases solides. Cette intersection aurait lieu en un point c entre P et Q, ou au-delà de ces deux points. Quand l'extrémité d'une courbe pareille n'est pas trop éloignée de PQ, il est facile de dire avec certitude à quelle catégorie cette courbe appartient. C'est par exemple ce qui arrive pour la courbe des deux sels doubles $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$ et $K_2SO_4 . MgSO_4 . 4H_2O$ [1]), qui appartiendrait sans le moindre doute au type no 18, si on pouvait seulement la prolonger jusqu' à la température maxima (au point c). Tous les points de la courbe ont les points P et Q du même côté.

Si au contraire la partie de courbe existante est encore très-éloignée de la ligne PQ, on ne pourra prévoir d'avance avec pleine certitude si la courbe prolongée conduirait à une

---

[1]) Van der Heyde, *Zeitschr. f. physik. Chemie.* Bd. 12. p. 416. Il faut pour arriver à cette conclusion traduire en notre représentation graphique les résultats des expériences.

température maxima de la première ou de la deuxième espèce.

On pourrait sans doute déterminer graphiquement pour chaque partie de courbe quelconque si elle présente le caractère d'une courbe de fusion ou de transformation. On examinerait à cet effet si les droites menées vers P et Q sont situées de part et d'autre ou d'un seul côté de la partie de courbe considérée; mais cela n'est pas une preuve que la courbe présentera un trajet analogue quand la température est plus élevée. On peut en effet se représenter parfaitement un développement tel de la courbe, que son caractère se renverse. La courbe $c\,b\,a$ de la fig. 19 p. ex. serait entre c et b une courbe de fusion, entre b et a une courbe de transformation; dans la fig. 20 l'inverse aurait lieu.

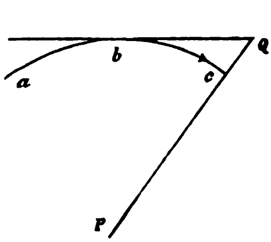


Fig. 19.

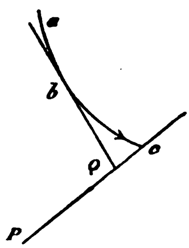


Fig 20.

Parmi les courbes connues jusqu'ici qui se rapportent à *deux phases solides dans des systèmes de trois corps*, il n'y en a pas qui permettent d'observer ce renversement.

VIII. Cas des solutions en équilibre avec trois phases solides.

Les courbes intermédiaires et latérales se rencontrent en différents points. Il faut nécessairement qu'en ces points de rencontre trois courbes se réunissent; car si la courbe des phases 1 et 2 rencontre celle des phases 2 et 3, le point de concours exprime la coëxistence des phases solides 1, 2, 3

avec la solution, et il faut par conséquent qu'en ce point se termine également la courbe relative à 1 + 3.

Dans la Pl. II, ce sont trois surfaces courbes qui se rencontrent en des points de cette nature, et trois isothermes s'y coupent. Ils expriment donc les seules températures auxquelles trois phases solides déterminées soient susceptibles de coëxister avec la même solution.

Les présentes recherches ont amené la découverte de six points pareils: *O*, *S*, *N*, *M*, *L*, *V*. On consultera pour leurs caractères le tableau 33. La manière dont les trois courbes concourent en ces points peut être encore de deux espèces différentes. En *S* et *L* les trois courbes ont leur température la plus basse, ce qui veut dire qu'aucune des phases solides, qui concourent en *L* ou en *S* n'est susceptible de coëxister avec une solution à une température inférieure. Le seul phénomène qui puisse se produire quand on refroidit davantage, c'est la solidification de la solution en un mélange des trois phases solides. Le fait qu'il en est ainsi est d'accord avec la composition des solutions en les points *S* et *L*, car le point *S* se trouve compris dans l'intérieur d'un triangle, dont les sommets sont *P Q H*. Le point *L* se trouve dans l'intérieur du triangle *Q B D*.

Les transformations qui s'accomplissent quand on fournit ou enlève de la chaleur sont donc les suivantes:

$$D_4 + D_8 + Fe_4 \rightleftarrows \text{solution } S.$$

$$D_8 + Fe_7 + Fe_{12} \rightleftarrows \text{solution } L.$$

Les proportions dans lesquelles les trois phases solides prennent part à la fusion peut être calculée au moyen de la composition de la solution, ou bien déduite graphiquement de la Pl. I. On y voit que la phase Fe_4 n'est que faiblement représentée dans la solution *S*, et de même la phase Fe_7 dans la solution *L*; car *S* est situé très-près de *P Q*, *L* très près de *Q B*.

Tandis que la solution disparaît toujours quand on refroi-

dit le système, l'application de la chaleur fait disparaître celle des trois phases solides qui est épuisée la première lors de la fusion commune.

Les autres points O, N, M, V appartiennent à une nouvelle catégorie. On voit dans ce cas deux courbes de dissolution des deux phases solides atteindre leur température la plus basse, la troisième au contraire sa température la plus élevée. Les transformations qui s'accomplissent quand on enlève ou fournit de la chaleur doivent être en conséquence les suivantes:

$$D_4 + Fe_4 \rightleftarrows Fe_0 + \text{solution } O,$$
$$D_8 + Fe_4 \rightleftarrows Fe_5 + \quad \text{»} \quad N,$$
$$D_8 + Fe_5 \rightleftarrows Fe_7 + \quad \text{»} \quad M,$$
$$D_8 + D_{12} \rightleftarrows Fe_{12} + \quad \text{»} \quad V.$$

Graphiquement ces faits se laissent prévoir parce que le point N par exemple est situé maintenant en dehors du triangle QFH, et que la solution ne peut donc être formée aux dépens des trois phases solides. Ce qui arrive, c'est que QH et FN se coupent. Il peut donc résulter de $D_8 + Fe_4$ un système qui se décompose en $Fe_5 + N$. Il en est de même pour les autres solutions. Il faut mentionner cette particularité qu'en O la quantité de Fe_0 entrant en réaction est insignifiante, parce que O est situé presque sur la droite PH.

On peut déduire encore des équations de réaction que dans l'un et l'autre sens une des deux phases peut disparaître: quand on chauffe c'est un des deux solides, quand on refroidit la troisième phase solide ou la solution. Si la dernière éventualité a lieu, les points O, N, M, V, de même que S et L, sont des points de congélation. Mais tandis que les deux derniers points étaient toujours nécessairement de cette nature, les premiers ne le sont que s'il y a abondance de la première phase solide, qui donne avec la solution les deux autres phases.

Pendant la métamorphose, la température reste invariable

en tous les points nommés ci-dessus. On peut se servir de cette circonstance pour déterminer ces températures et les solutions existant aux points d'intersection des courbes. Mais il faut veiller soigneusement à ce que la température du milieu ambiant ne s'élève pas trop rapidement Les phénomènes compliqués de fusion ou de congélation, qui se produisent aux points que nous venons de décrire, demandent bien plus de temps que de simples fusions ou congélations. Dans le cas où la phase Fe_{12} prend part à la transformation, celle-ci s'accomplit avec une lenteur extrême.

IX. Relations des phénomènes à la tension.

Les surfaces courbes relatives à une phase solide unique, les courbes dans l'espace correspondant à deux de ces phases, et les points qui en expriment trois, s'appliquent tous, tels que nous les avons décrits, à l'équilibre avec une solution sous la pression d'une atmosphère.

Quand la pression s'élève, tous les points subiront d'une manière générale un déplacement, mais très-léger seulement en raison de la faible influence de la pression sur la solubilité. On ne saurait prévoir que les équilibres finiront par devenir impossibles quand la pression s'élève. Quand celle-ci s'abaisse au contraire, il en sera bientôt ainsi; savoir à la tension de vapeur qui est naturellement la tension minima à laquelle les systèmes puissent encore exister.

Le déplacement que devraient subir les Pl. I et II, pour représenter les solubilités sous tension de vapeur, peut être sans doute complètement négligé. Chez les solutions renfermant beaucoup de $H\,Cl$, cette tension est déjà très-proche d'une atmosphère; et nous avons précisément cessé de poursuivre plus avant l'étude des surfaces et des courbes, parce que les tensions de vapeur auraient dépassé la pression atmosphérique.

Si maintenant nous supposions toutes les déterminations

applicables au cas où la pression est celle de la vapeur, la signification des diverses parties du système serait la suivante :

Surfaces : Equilibres d'une phase solide unique avec solution et vapeur.

Courbes : Equilibres de deux phases solides avec solution et vapeur.

Points : Equilibres de trois phases solides avec solution et vapeur.

Les tensions de vapeur correspondantes se modifieraient alors de point en point. Dans la Pl. II il était évidemment impossible de les représenter, vu le défaut d'une quatrième dimension. Mais dans la Pl. I il y avait moyen de prendre un troisième axe comme axe des tensions. On obtient alors une représentation des rapports entre la tension et la composition des solutions accompagnées d'une ou plusieurs phases solides; mais la température n'était pas représentée. Cette dernière pouvait être exprimée en même temps que la tension dans un plan spécial, pour les systèmes formés de solution et de vapeur et deux ou trois phases solides. Les premiers systèmes donnent une courbe de tension, car ils forment des systèmes de trois corps en quatre phases; les autres donnent un point, représentant la température et la pression uniques, auxquelles cinq phases des trois constituants peuvent coëxister. Ces points ont été antérieurement désignés par l'un de nous sous le nom de *points quintuples*.

Ces points seront donc, pour ce qui concerne la température et la composition de la solution en présence, très-peu différents des points *O*, *S*, *N*, *M*, *L*, *V*, déterminés à la pression atmosphérique.

Aux points quintuples se terminent d'abord les trois courbes relatives aux équilibres : deux phases solides + solution + vapeur. La forme possible de ces courbes de tension de vapeur se laisse déjà plus ou moins prévoir. Comme nous l'avons vu § VII, certaines courbes de dissolution présentent une température maxima au point de fusion commun des deux phases

solides; et au-dessous de cette température il y a donc deux branches de la courbe de dissolution qui peuvent prendre naissance. A ces branches correspondront, dans le cas de la courbe des tensions de vapeur, deux autres branches, qui se rencontreront au point de fusion [1]) et y passeront insensiblement l'une à l'autre. C'est ce que représente la fig. 21, où C constitue le point de fusion. Nous appellerons branche I la partie de courbe ascendante voisine de C, et branche II la partie de courbe descendante voisine du même point. Ce fait n'exclut pas qu'un abaissement plus considérable de température puisse provoquer des changements de direction, de même que nous l'avons vu jadis [2]) pour les courbes de tension tout-à-fait analogues, relatives à l'équilibre d'une phase solide en présence de solution et de vapeur dans les systèmes de deux constituants. Chez les courbes des tensions de vapeur, correspondant aux courbes de dissolution $S\,T$ et $L\,M$, les deux branches seront assurément réalisées. Chez les courbes correspondant à $V\,L$ et $X\,Y$, l'une des branches sera très-petite; chez les autres, relatives à une phase ternaire et une autre phase solide, une seule des branches existera encore, car le point de fusion commun ne peut être atteint. Si l'on compare la composition des solutions connues à la composition probable des solutions inconnues de l'autre branche et que l'on réfléchisse que la vapeur est presque exclusivement composée de HCl avec peu de H_2O et presque pas de $Fe\,Cl_3$, on en conclura que chez la plupart des courbes de tension de vapeur c'est la deuxième branche $B\,C$ qui apparaît de préférence.

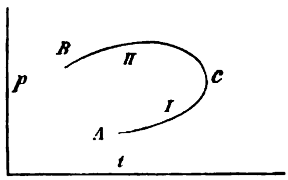


Fig. 21.

---

[1]) Ou en un point très-proche de celui-ci. Voir à ce propos pour la courbe tout à fait analogue relative à trois phases de deux substances: *Rec. Trav. chim. Pays Bas.* T. 5. p. 340. 1886.

[2]) *Zeitschr. f. phys. Chem.* Bd. 2. p. 465. Voir aussi *Arch. Néerl.* T. XXIII, p. 261 et suiv.

Il en est ainsi sans le moindre doute chez les courbes de cette espèce qui correspondent aux courbes latérales *LC*, *ME*, *NG* et *OI*. En effet, la teneur en *HCl* diminue très-rapidement quand la température s'élève, et les solutions qui ne renferment pas d'acide chlorhydrique présentent des tensions de vapeur extrêmement basses [1]). Quoique nous n'ayions pas déterminé de courbes de tension de vapeur, les considérations de cette nature permettent de donner une représentation schématique de leur direction. La fig. 22 en donne une pour les courbes qui se rencontrent en *S* et en *O*.

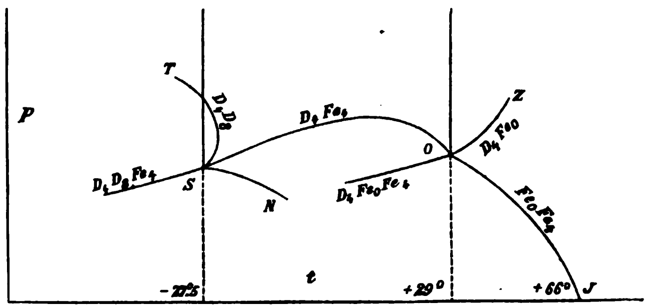


Fig. 22.

Outre les trois courbes relatives à l'équilibre de deux phases solides en présence de solution et de vapeur, nous avons, passant par chacun de ces deux points, une quatrième courbe correspondant à l'équilibre des trois phases solides en présence de vapeur. Cette courbe est celle sur laquelle on passe avec un système complètement solidifié en *S* ou en *O*. Elle se dirige de *S* ou de *O* vers les températures inférieures. Si la composition de la vapeur était connue, on pourrait dire quelle transformation s'accomplit en chacun de ces systèmes quand la température ou la pression changent.

Mais outre ces quatre courbes, il y en a une cinquième qui doit venir se terminer en chaque point quintuple; c'est celle relative à l'équilibre des trois phases solides en présence

[1]) *Arch. Néerl.* T. XXVII, page 64.

de solution sans vapeur. En effet, les groupements possibles entre les cinq phases, quatre à quatre, sont par là épuisés. Cette cinquième courbe prend, à partir de O ou de S, une marche très-rapidement ascendante. Elle donne la série des températures auxquelles, sous pression croissante, les trois phases solides et la solution sont susceptibles de coëxister. Dans la Pl. II, les points O, S etc. donnaient ces températures dans le cas de $p = 1$ atm. Comme les transformations indiquées par les équations du § VIII s'accomplissent avec un changement de volume peu important, les courbes sont en pente très-raide. Le signe du changement détermine si elles marchent en avant ou en arrière. Le plus souvent la fusion totale (S) ou partielle (O), qui s'accomplit dans le système quand on chauffe, sera accompagnée de dilatation. Alors la courbe marche vers la droite.

X. Equilibres non-étudiés.

L'étendue considérable que ces recherches ont prise a été cause que nous les avons terminées du moment que le lien des différents équilibres entre eux a pu être considéré comme suffisamment établi, et que des phénomènes nouveaux ne se laissaient plus prévoir dans le domaine accessible aux investigations. Il sera cependant utile de donner un aperçu général du reste des équilibres encore possibles. Nous choisirons à cet effet le mode de représentation dans un triangle, fig. 23, ce qui rendra en même temps bien clair combien il reste encore d'équilibres à étudier en comparaison de ceux déjà connus. Dans cette figure n'ont pas été représentés les isothermes relatifs à chaque phase, mais seulement les courbes de dissolution pour deux phases et les points pour les solutions de trois phases solides. Les valeurs nécessaires ont été empruntées à la Pl. I, mais rapportées d'abord à 100 pour la somme des molécules au lieu de 100 mol. d'eau, et portées dans le diagramme dans le sens des côtés du triangle. Les signes de la Pl. I ont été conservés.

Considérons d'abord l'extension des domaines de Fe_{12}, D_{12} et D_8 vers les basses températures. On peut s'attendre

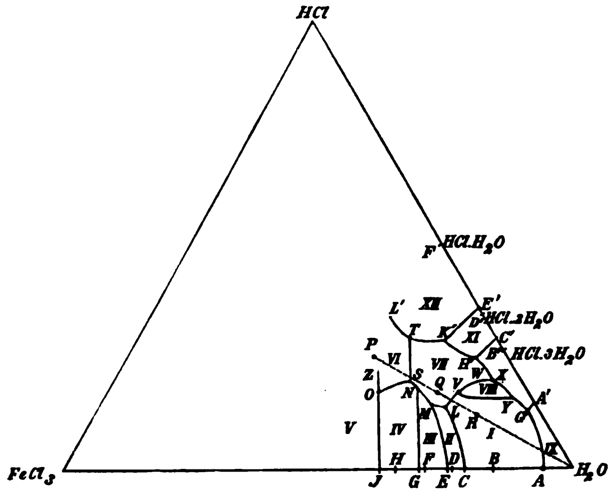


Fig. 23.

alors à atteindre une limite parce qu'il se formera de la glace ou des hydrates de l'acide chlorhydrique. Si l'on fait usage de ce que l'on sait de la manière dont ces corps se comportent entre eux, on pourra avec certitude indiquer la succession des limites des différents domaines, et même d'une manière approchée la position des courbes et leurs points de rencontre. En effet, les solutions correspondant à Fe_{12}, D_{12} et D_8 ne s'écartent déjà plus que faiblement à — 20° de l'axe relatif à $HCl + H_2O$.

Le point A représente la solution coëxistant à — 55° avec de la glace et Fe_{12}. Les deux phases solides s'y mélangent par fusion simultanée. Il faut donc que la courbe de dissolution des deux phases se dirige, en présence de HCl, du point A vers les températures plus basses. Elle prend naissance par la jonction des points où les isothermes relatifs à Fe_{12} et de la glace se coupent à des températures différentes. La direction des isothermes correspondant à Fe_{12} est connue d'une manière générale; on peut pour la glace la prévoir

également plus ou moins. En effet, les deux points terminaux sont connus, et situés l'un sur l'axe horizontal (solutions privées de HCl), l'autre sur l'axe latéral (solutions privées de $FeCl_3$). C'est ainsi que la direction de la courbe AG' relative à de la glace + Fe_{12} a pu être environ déterminée.

La courbe AG' rencontre d'abord en G' la courbe $A'G'$, relative aux solutions accompagnées de glace et de $HCl.3H_2O$, l'hydrate découvert par M. Pickering. La position du point A' a été empruntée aux déterminations de cet auteur C'est le point de fusion du système Glace + $HCl.3H_2O$ (— 90°). La courbe $A'G'$ doit donc, partant de — 90°, prendre un trajet dirigé vers le bas. Elle ne peut d'ailleurs avoir une étendue bien considérable, et G' se trouve donc dans le voisinage de — 100°. Les courbes AG' et $A'G'$ limitent la surface IX, où les solutions sont accompagnées de glace.

Nous avons procédé d'une manière analogue pour les autres domaines. La connaissance des points B' C' D' E' F' nous a servi de base; elles représentent successivement:

B'	point de fusion de	$HCl.3H_2O$	— 25°
C'	„ „ „ „	$HCl.3H_2O + HCl.2H_2O$	— 35°
D'	„ „ „ „	$HCl.2H_2O$	— 17,5°
E'	„ „ „ „	$HCl.2H_2O + HCl.H_2O$	— 20°

F' exprime la composition $HCl.H_2O$. Le point de fusion de ce composé n'est pas réalisable.

Dans le cas des hydrates renfermant 3 et 2 molécules H_2O, il doit y avoir, à des températures peu inférieures à leur point de fusion, des solutions semblables à celles des hydrates de Fe_2Cl_6, savoir des solutions ayant deux points communs, de part et d'autre de B' ou D', avec l'axe $A'F'$. A des températures inférieures, il n'y a que des parties de ces isothermes qui puissent se réaliser parce qu'elles vont couper ceux relatifs à Fe_{12}, D_{12} ou D_8. Comme nous ne connaissons pas le développement que prennent ces isothermes dans l'intérieur du triangle, les points d'intersection demeurent imparfaitement déterminés.

La courbe $G' Y$ relative à $Fe_{12} + H Cl. 3 H_2 O$, marchera dans tous les cas, à partir du point G' vers les températures plus élevées En Y (à — 60° environ) elle rencontre la courbe $Y X V$, qui était déjà connue jusqu'à — 20°. Le domaine I appartenant à Fe_{12} est ainsi complètement délimité.

Partant de Y, la courbe $Y W$ délimite les surfaces de D_{12} et $H Cl. 3 H_2 O$. Elle rencontre à — 40° environ la courbe $V W$, que nous connaissions déjà jusqu' environ — 20°.

Du point W part une courbe $W H'$, correspondant aux solutions renfermant D_8 et $H Cl. 3 H_2 O$. Cette courbe coupera indubitablement la droite $Q B'$, et présentera donc une température maxima, pour se diriger de nouveau, entre ce point et H', vers des températures plus basses. Le trajet des courbes devient d'ailleurs plus incertain, parce que nous nous écartons davantage de l'axe de $H Cl$. En H' (dans le voisinage de — 45°), nous rencontrons la courbe $C' H'$, qui sépare l'un de l'autre les domaines de $H Cl. 3 H_2 O$ et $H Cl. 2 H_2 O$. A partir de ce point, la courbe $H' K'$ va former la limite entre les domaines de D_8 et $H Cl. 2 H_2 O$. Cette courbe présente également une température maxima, car elle coupe la droite $Q D'$. Ce maximum est situé environ à — 40°, d'après nos déterminations sur un mélange des deux corps solides. Le point terminal K' est situé de nouveau plus bas (dans le voisinage de — 55° environ). On y rencontre la courbe $E' K'$, relative à $H Cl. 2 H_2 O + H Cl. H_2 O$, dont le trajet est passablement douteux, parce que même le point E n'est pas exactement connu.

Il faut à présent que, partant de K', une courbe $K' T$ aille délimiter les domaines de D_8 et $H Cl. H_2 O$. Elle existe peut-être entre — 55° et — 65°, jusqu' à ce qu'elle rencontre la courbe $S T$, que nous connaissions déjà jusque — 30°, et dont le trajet ultérieur est plus où moins déterminé, parce que la direction générale des isothermes relatifs à D_8 et D_4 est connue.

Si donc il persiste encore dans les détails quelques doutes,

il nous semble cependant que des recherches ultérieures n'introduiront aucune modification dans la manière dont les différentes surfaces se délimitent entre elles.

Les domaines VII appartenant à D_8, X appartenant à $H\,Cl.\,3\,H_2O$ et XI appartenant à $H\,Cl.\,2\,H_2O$ sont donc complètement délimités. Une partie de ces courbes de délimitation ne pourra être étudiée que sous pression considérable.

Il reste encore à présent trois domaines, dont la délimitation précise est impossible à indiquer. Ce sont les domaines relatifs à $H\,Cl.\,H_2O$ (XII), D_4 (VI) et Fe_0 (V). Peut-être partira-t-il de T encore une courbe de séparation $T\,L'$, située entre les deux premiers. Une courbe $O\,Z$, séparant les deux derniers, pourra également être prolongée sous pression plus élevée. Mais le trajet ultérieur de ces deux courbes ne pourra être déterminé sans recherches nouvelles.

Ce qui est certain, c'est que, la teneur en $H\,Cl$ augmentant, il faut bientôt s'attendre à voir apparaître une deuxième couche liquide. Dans des solutions ne renfermant pas de $Fe\,Cl_3$, ce phénomène devient déjà sensible avant que F' ne soit atteint. Le point de fusion de $H\,Cl.\,H_2O$ ne saurait donc être réalisé. La séparation en deux couches s'opère, en présence de cet hydrate, à — 16°. La composition de l'une des solutions s'exprime alors par un point situé entre E' et F'; l'autre ne différera que légèrement de $H\,Cl$. Les solutions intermédiaires n'existent pas.

Partant des deux points sur l'axe de $H\,Cl$, et ajoutant $Fe\,Cl_3$, on obtiendra une série de solutions, capables de coëxister avec $H\,Cl.\,H_2O$. L'étendue, dans l'intérieur du triangle, du domaine où s'opère la séparation, ne saurait être fixée d'avance. On ne pourrait donc dire non plus si D_4 et Fe_0 sont capables d'exister en présence des deux espèces de solutions. Si le domaine en question est très-étendu, il n'apparaîtra peut-être plus de phases solides nouvelles. Il faut dans tous les cas qu'il y ait une limite aux domaines XII et VI, car il est impossible que ces domaines s'étendent jusqu' à l'axe de $H\,Cl—Fe\,Cl_3$. Les

domaines de Fe_0 et de $H\,Cl$ solide (à de très-basses températures) s'y rattacheront certainement, ainsi que celui d'une combinaison anhydre de $Fe\,Cl_3$ avec $H\,Cl$, si elle existe [1]).

La fig. 23 montre donc que les cas d'équilibre étudiés et ceux que l'on peut prévoir d'une manière précise ne constituent ensemble qu'un quart environ de tous les rapports de mélange possibles entre les trois substances constituantes du système.

Dans toutes les considérations qui précèdent, nous nous sommes représentés les systèmes comme constitués par H_2O, $Fe\,Cl_3$ et $H\,Cl$, ce qui correspondait d'ailleurs à la composition réelle. Tous les cas d'équilibre possibles pouvaient alors s'exprimer dans l'intérieur d'un triangle tel que celui de la fig. 23, aux sommets duquel se trouvaient portées les trois substances.

Mais rien n'empêche que nous examinions de plus les systèmes formés de H_2O, $Fe\,Cl_3$ et $Fe_2\,O_3$. Ceux-ci pourraient alors être représentés dans un deuxième triangle, adjacent au premier par l'axe commun de H_2O--$Fe\,Cl_3$. Dans ce nouveau triangle, les hydrates du chlorure ferrique nous donneraient encore des isothermes semblables à ceux du précédent diagramme. Les deux isothermes devraient d'ailleurs se rencontrer en deux points de cet axe.

Les hydrates nous donneraient donc de cette manière des isothermes fermés tels que seules les combinaisons ternaires pourraient nous en fournir. La raison en est que le choix des constituants laisse quelque place à l'arbitraire, et qu'il en

---

[1]) Des recherches sur la séparation des solutions de trois substances ont été faites dans ces dernières années pour le cas des alliages ternaires par MM. Wright et Thompson. MM. Bodländer, Traube et Neuberg et Linebarger ont étudié le même phénomène chez les systèmes d'un sel et de deux liquides. Mais tous ces travaux sont bien trop incomplets pour permettre une appréciation exacte des délimitations possibles des domaines relatifs aux phases solides. Peut-être reste-t-il encore des cas spéciaux intéressants à découvrir.

est donc de même de la manière dont on envisage une combinaison, soit comme binaire soit comme ternaire. Dans le cas actuel p. ex. les deux triangles ne représentent à vrai dire que deux cas particuliers d'un système de trois substances, dans lequel il y a double décomposition [1]). Cela devient aussitôt évident, quand on porte aux angles du quadrilatère $6\,HCl$, $3\,H_2O$, $Fe_2\,Cl_6$ et $Fe_2\,O_3$ (fig. 24). Tandis que dans les triangles supérieur et inférieur $Fe_2\,Cl_6\,.\,4\,H_2O$ p. ex. est situé sur un des côtés, on peut tout aussi bien se figurer le système comme formé des deux parties Fe_2Cl_6, Fe_2O_3, $6\,HCl$ et $6\,HCl$, Fe_2O_3, $3\,H_2O$. Dans cette dernière moitié tous les hydrates seront représentés par des points à l'intérieur du triangle, et devront donc être considérés comme des phases ternaires: $Fe_2Cl_6.4\,H_2O$ p. ex. sera considéré comme $Fe_2O_3\,.\,6\,HCl\,.\,H_2O$.

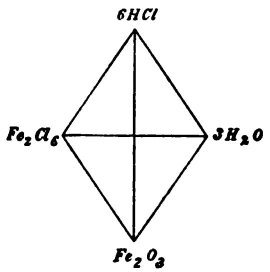


FIG. 24.

L'extension des recherches au triangle inférieur rencontrerait toutefois de grandes difficultés et ne promet pas de mettre au jour des faits nouveaux.

IX. Résumé.

L'étude des cas d'équilibre possibles à la pression atmosphérique entre la solution et les phases solides, constituées par H_2O, HCl et $FeCl_3$, a conduit aux résultats suivants:

1. L'isotherme de dissolution a été pour la première fois complètement réalisé dans le cas où la solution se trouve en équilibre avec une phase solide binaire. L'isotherme est alors une courbe, reposant en deux points sur l'axe, dont les points représentent ces combinaisons binaires.

2. Des isothermes complets pareils ne peuvent s'observer que dans le voisinage des points de fusion des phases solides

[1]) Voir pour cette question et les questions analogues: *Archiv. Néerl.* T. XXIX, p. 169.

binaires. Quand la température s'abaisse, ils se développent davantage dans toutes les directions, de manière que dans la représentation dans l'espace, avec la température comme troisième axe, il prend naissance une espèce de surface courbe pour les solutions coëxistant avec les phases solides binaires, surface qui offre un sommet obtus au point de fusion du composé.

3. Tout isotherme complet peut être partagé en deux parties au point de vue de la manière dont se comportent les solutions quand on y ajoute chacun des constituants de la combinaison binaire. Les solutions exprimées par les points de la première moitié de l'isotherme se déplaceront le long de celui-ci en dissolvant de nouvelles parties de la phase binaire solide; les autres solutions présenteront le même déplacement, mais accompagné de dépôt de cette phase.

La manière dont se comporte la solution quand on l'additionne du troisième constituant non représenté dans la phase binaire, ne donne pas toujours lieu à pareille division en deux parties. L'isotherme complet montre régulièrement, dans ces conditions, une augmentation de solubilité; une diminution ne s'observe que de temps en temps.

4. Quand plusieurs phases binaires solides se succèdent, les isothermes ou les surfaces courbes se coupent et il en résulte l'apparition d'une courbe, exprimant les solutions qui coëxistent avec deux phases binaires successives. A chaque température ne correspond qu'une solution déterminée. Cette courbe présente sa température maxima au point de fusion ou de transformation des deux phases solides, le troisième constituant faisant défaut. La direction de cette courbe détermine si, au-dessous d'une certaine température, une des deux phases binaires solides se transforme grâce au troisième constituant en l'autre, ou si cela n'a pas lieu.

5. Nous avons découvert deux nouvelles combinaisons ternaires: $Fe_2Cl_6 . 2\,HCl . 8\,H_2O$ et $Fe_2Cl_6 . 2\,HCl . 12\,H_2O$. Chez ces deux combinaisons il nous a été possible de réaliser pour

la première fois l'isotherme de dissolution complet d'une phase solide ternaire. Des isothermes pareils sont des courbes fermées, enveloppant le point qui exprime la composition de la combinaison ternaire. Portés tous ensembles sur l'axe des températures, ils donnent une surface conique, représentant les solutions coëxistant avec la phase ternaire solide. Le sommet du cône donne le point de fusion de cette phase.

6. Tout isotherme complet d'une phase solide ternaire se partage pour chacun des constituants en quatre divisions. Chez deux de celles-ci l'addition des constituants déplace le point qui représente la solution le long de l'isotherme, en même temps que la phase solide se dépose; chez les deux autres le même déplacement est accompagné de dissolution.

7. Les isothermes d'une phase ternaire peuvent à de basses températures rencontrer ceux d'un des constituants, celui d'une phase binaire ou d'une autre phase ternaire. On connaît des exemples de ces différents cas. Ainsi prennent naissance des courbes qui correspondent aux solutions coëxistant avec les deux phases solides, dont une au moins est une ternaire. Des courbes pareilles, que nous avons distinguées, sous le nom de courbes intermédiaires, des courbes latérales mentionnées en 4, peuvent non-seulement présenter une température maxima, mais s'étendre depuis ce point maximum dans deux directions, vers les températures plus basses. Il y a ainsi, par suite de ce fait, au moins au début deux espèces de solutions pour chaque température.

De telles températures maxima prennent naissance quand les deux isothermes se touchent. Si le contact est externe, la température maxima est un point de fusion commun des deux phases solides; s'il est interne, c'est un point de transformation de l'une des phases en l'autre, avec production de solution. Des exemples de ces deux cas ont été observés.

8. Des courbes intermédiaires et latérales se rencontrent trois à trois à une température déterminée, à laquelle trois phases

solides sont capables d'exister en présence d'une solution déterminée. Au-dessous de cette température il y a ou bien solidification complète, ou bien une des phases solides se transforme en même temps que la solution en les deux autres.

9. Nous avons pu avec une certitude plus ou moins grande étendre les courbes jusqu'en leur point de rencontre avec les domaines appartenant à la glace et aux hydrates de *H Cl*. Il en est résulté une représentation générale de tous les cas d'équilibre possibles jusqu'à la température où $Fe\,Cl_3$ commence à se décomposer en solution, et où *H Cl* ne peut plus se dissoudre à la pression atmosphérique.

Sous pression plus forte, le liquide ne tarderait pas à se séparer en deux couches.

10. La diminution de pression conduit finalement à une condition telle des systèmes étudiés, que leurs équilibres devront être représentés sous tension de vapeur. Aux courbes de dissolution des deux phases solides correspondent des courbes de tension de vapeur déterminées, qui se rencontrent trois à trois en des points quintuples. Ceux-ci représentent les seules valeurs de p et t, auxquelles trois phases solides peuvent coëxister avec une solution et de la vapeur. C'est de plus en ces points que concourent les courbes de tension de vapeur relatives aux trois phases solides, et la courbe de pression du système des trois phases solides en présence d'une solution sans vapeur.

Composition des solutions saturées: HCl et $FeCl_3$ en molécules sur 100 molécules H_2O.

(Les nombres entres parenthèses représentent des solutions instables; les solutions en regard desquelles ne se trouvent pas de nombres n'ont pas été déterminées, mais simplement appréciées.)

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
Tableau 1.			
Phase solide: $Fe_2Cl_6.12H_2O$.			
1	33°	0	12,70
2	»	5,92	16,07
3	»	0	20,90
4	25	0	10,90
5	»	2,33	23,72
(6)	»	0	24,50
7	20	0	10,20
8	»	5,60	23,60
(9)	»	0	25,70
10	10	0	9,10
11	»	8,75	8,00
12	»	16,70	16,65
13	»	13,80	23,35
14	0	0	8,25
15	»	7,52	6,51
16	»	13,37	6,33
17	»	16,80	8,70
18	»	18,45	10,23
19	»	20,40	15,40
20	»	20,10	16,00
21	»	19,95	17,70
22	»	19,00	22,75
23	»	18,05	23,40
24	— 10	0	7,40
25	»	19,46	10,37
26	»	20,48	20,54
(27)	»	20,25	21,56
28	— 12,5	22,14	16,69
29	— 15	0	6,98
30	»	21,30	9,65
31	— 20	0	6,56
32	»	7,50	4,90
33	»	15,30	5,09
34	»	20,56	7,08
Tableau 2.			
Phase solide: $Fe_2Cl_6.7H_2O$.			
35	30°	0	25,20
36	»	4,25	27,80
37	»	0	30,24
(38)	25°	0	23,50
5	»	2,33	23,72
39	»	7,50	29,75
(40)	»	0	31,50
(41)	20	0	22,50
8	»	5,60	23,60
42	»	11,05	29,20
(43)	»	0	32,00
44	15	10,75	23,50
45	»	14,90	28,35
13	10	13,80	23,35
46	»	17,80	27,75
23	0	18,05	23,40
47	»	19,50	25,93
Tableau 3.			
Phase solide: $Fe_2Cl_6.5H_2O$.			
48	50°	0	35,00
49	»	3,25	39,95
50	44	0	33,50
51	»	3,04	33,80
52	»	10,62	34,64
53	»	11,50	35,60
54	»	10,70	38.00
55	40	0	32 40
56	»	13,40	37,45
57	33	0	31,00
58	»	15,70	37,06
59	30	0	30,24
60	»	17,20	34,00
61	»	17,15	36,75
(62)	25	0	29,00
39	»	7,50	29,75
63	»	19,50	35,25
(64)	20	0	27,90
42	»	11,05	29,20
65	»	15,80	30,68
66	»	21,25	34,25
45	15	14,90	28,35
67	»	16,40	29,32
46	10	17,80	27,75
68	»	18,80	28,70
69	»	24,50	32,75

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
70	0	24,12	30,04
71	»	26,00	32,16
(72)	−10	24,95	29,60
73	»	26,05	30,50
74	»	27,30	32,05

Tableau 4.

Phase solide: $Fe_2Cl_6.4H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
75	70°	0	44,00
—	»	± 6,75	± 50,00
76	»	0	55,80
77	65	0	42,50
—	»	±10,25	± 50,00
—	»	± 3,75	± 57,25
(78)	»	0	59,00
79	60	0	41,40
—	»	±14,25	± 50,00
80	»	10,70	55,25
(81)	»	0	61,00
82	55	0	40,64
83	»	19,00	50,72
84	»	16,71	53,60
(85)	»	0	62,00
(86)	50	0	39,92
49	»	3,25	39,95
87	»	21,24	49,33
88	»	20,04	52,50
(89)	44	0	39,00
54	»	10,70	38,00
90	»	14,80	38,70
91	»	24,14	50,10
56	40	13,40	37,45
92	»	27,00	50,80
58	33	15,70	37,06
93	»	29,20	42,70
94	»	31,08	46,85
95	»	30,81	47,65
96	»	30,45	48,70
61	30	17,15	36,75
97	»	31,20	43,49
98	»	33,80	47,80
99	»	32,60	49,93
63	25	19,50	35,25
100	»	20,60	35,34
101	»	31,34	41,58
102	»	33,00	43,00
103	»	34,65	44,80
66	20	21,25	34,25
104	»	28,81	37,57

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
105	20°	34,23	42,02
106	»	35,40	43,16
107	15	29,40	36,50
108	»	33,60	40,03
69	10	24,50	32,75
109	»	35,04	39,95
71	0	26,00	32,16
110	»	34,60	38,11
74	− 10	27,30	32,05
111	»	33,56	36,25
112	− 20	30,08	32,76
113	»	32,65	36,44

Tableau 5.

Phase solide: Fe_2Cl_6 anhydre.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
114	45°	0	58,00
115	»	31.28	50,08
116	»	40,65	48,60
114	40	0	58,00
92	»	27,00	50,80
117	»	42,01	48,64
114	35	0	58,00
118	»	29,01	50,33
119	»	37,04	49,20
114	30	0	58,00
99	»	32,60	49,93
120	»	34,40	49,72

Tableau 6.

Phase solide: $Fe_2Cl_6.2HCl.4H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
121	40°	42,50	47,52
117	»	42,01	48,64
122	35	39,47	46,57
119	»	37,04	49,20
123	30	40,21	42.54
124	»	38,20	44,70
125	»	35,55	47,30
120	»	34,40	49,72
126	25	40,41	40,25
127	»	39,03	41,38
128	»	35,74	45,24
129	20	39,50	39,25
106	»	35,40	43,16
130	10	38,62	37,48
131	»	37,46	38,33
132	»	36,30	38,70
109	»	35,04	39,95

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
133	0°	37,27	36,60
110	»	34,60	38,11
134	– 10	37,92	35,32
135	»	34,54	36,00
111	»	33,56	36,25
136	– 20	37,80	34,50
137	»	34,10	34,84
113	»	32,65	35,44

Tableau 7.

Phase solide: $Fe_2Cl_6.2HCl.8H_2O$.

138	– 4.5°	20,50	24,50
139	»	20,66	25,74
140	»	23,42	27,40
141	– 6	29,10	24,73
142	»	26,18	21,75
143	»	24,41	21,50
144	»	23,25	21,35
145	»	21,73	21,84
(146)	»	19,73	25,50
147	»	24,42	28,45
148	»	28,20	27,04
26	– 10	20,48	20,54
149	»	24,90	18,94
150	»	28,75	20,34
151	»	31,42	28,53
152	»	28,25	30,25
73	»	26,05	30,50
153	– 15	24,50	15,83
154	»	28,40	31,89
(155)	– 20	19,44	12,10
(156)	»	22,83	11,63
157	»	25,20	11,60
158	»	27,20	11,31
159	»	31,08	11,51
160	»	34,13	12,90
161	»	33,93	31,77
112	»	30,08	32,76
(162)	»	28,70	32,88

Tableau 8.

Phase solide: $Fe_2Cl_6.2HCl.12H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
(163)	– 10°	12,01	11,99
(164)	»	19,78	14,02
(165)	»	20,95	16,20
(166)	»	20,25	20,20
(167)	»	17,73	20,70
(168)	»	15,44	19,65
28	– 12,5	22,14	16,69
30	– 15	21,30	9,65
153	»	24,50	15,83
(169)	– 20°	9,96	9,94
(170)	»	13,32	8,57
(171)	»	16,90	7,35
(172)	»	18,97	7,16
34	»	20,56	7,08
173	»	23,40	7,20
174	»	24,85	9,88
157	»	25,20	11,60
(175)	»	25,40	12,37
(176)	»	25,59	13,39

Tableau 9.

Courbe *CL*.

Phases solides: $Fe_{12} + Fe_7$.

177	27.4°	0	24,30
178	26.5	0,26	24,22
5	25	2,33	23,72
8	20	5,60	23,60
44	15	10,75	23,50
13	10	13,80	23,35
23	0	18,05	23,40
179	– 7.5	19,22	23,72

Tableau 10.

Courbe *EM*.

Phases solides: $Fe_7 + Fe_5$.

180	30°	0	30,24
39	25	7,50	29,75
42	20	11,05	29,20
45	15	14,90	28,35
46	10	17,80	27,75
181	– 7.3	23,08	27,55

Tableau 11.

Courbe *GN*.

Phases solides: $Fe_5 + Fe_4$.

182	55°	0	40,64
49	50	3,25	39,95
54	44	10,70	38,00
56	40	13,40	37,45
58	33	15,70	37,06
61	30	17,15	36,75
63	25	19,50	35,25
66	20	21,25	34,25
69	10	24,50	32,75
71	0	26,00	32,16
74	– 10	27,30	32,05
154	– 16	28,40	31,89

Tableau 12.

Courbe *JO*.

Phases solides: $Fe_4 + Fe_0$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
183	66°	0	58,40
80	60	10,70	55,25
84	55	16,71	53,60
88	50	20,04	52,50
92	40	27,00	50,80
99	30	32,60	49,93
184	29	33,71	49,84

Tableau 13.

Courbe *OZ*.

Phases solides: $D_4 + Fe_0$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
184	29°	33,71	49,84
120	30	34,40	49,72
119	35	37,04	49,20
117	40	42,01	48,64

Tableau 14.

Courbe *OS*.

Phases solides: $D_4 + Fe_4$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
184	29°	33,71	49,84
—	25	±35,20	±45,90
106	20	35,40	43.16
109	10	35,04	39,95
110	0	34,60	38,11
111	− 10	33,56	36.25
113	− 20	32,65	35,44
185	− 27,5	32,23	34,21

Tableau 15.

Courbe *SN*.

Phases solides: $D_8 + Fe_4$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
185	− 27,5°	32,23	34,21
112	− 20	30,08	32,76
154	− 16	28,40	31,89

Tableau 16.

Courbe *NM*.

Phases solides: $D_8 + Fe_5$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
154	− 16°	28,40	31,89
73	− 10	26,05	30,50
181	− 7,3	23,08	28,55
(186)	− 5	21,41	27,10

Tableau 17.

Courbe *MUL*.

Phases solides: $D_8 + Fe_7$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
181	− 7,3°	23,08	28,55
139	− 4,5	20.66	25,74
179	− 7,5	19,22	23,72

Tableau 18.

Courbe *LV*.

Phases solides: $D_8 + Fe_{12}$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
179	− 7,5°	19,22	23,72
26	− 10	20,48	20,54
187	− 13	22,40	18,00

Tableau 19.

Courbe *VXY*.

Phases solides: $D_{12} + Fe_{12}$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
187	− 13°	22,40	18,00
28	− 12,5	22,14	16,69
30	− 15	21,30	9,65
34	− 20	20,56	7,08
—	± − 60	± 19	± 3,7

Tableau 20.

Courbe *ST*.

Phases solides: $D_4 + D_8$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
185	− 27,5°	32,23	34,21
188	− 26,5	33,75	33,75
189	− 29,5	37,00	33,40
—	± − 65	± 55	± 28,5

Tableau 21.

Courbe *VW*.

Phases solides: $D_8 + D_{12}$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
187	− 13°	22,40	18,00
153	− 15	24,50	15,83
157	− 20	25,20	11,60
—	± − 40	± 25,3	± 6,0

Tableau 22.

Courbe *AG'* (hypothétique).

Phases solides: Glace $+ Fe_{12}$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
—	± − 55°	0	± 5,5
—	± − 100	± 15	± 1,45

Tableau 23.

Courbe *A' G'* (hypothétique).

Phases solides: Glace $+ HCl.3H_2O$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
—	± − 90°	± 16	0
—	± − 100	± 15	± 1,45

Tableau 24.

Courbe *G' Y* (hypothétique).

Phases solides: $Fe_{12} + HCl.3H_2O$.

N°.	*t*	*HCl*	*FeCl_3*
—	± − 100°	± 15	± 1,45
—	± − 60	± 19	± 3,7

Tableau 25.

Courbe *Y W* (hypothétique)

Phases solides: $D_{12} + HCl.\ 3\ H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
—	± − 60°	± 19	± 3,7
—	± − 40	± 25,3	± 6,0

Tableau 26.

Courbe *W H′* (hypothétique).

Phases solides: $D_8 + HCl.\ 3\ H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
—	± − 40°	± 25,3	± 6,0
—	± − 45	± 34,7	± 7,0

Tableau 27.

Courbe *C′ H′* (hypothétique).

Phases solides: $HCl.3H_2O + HCl.2H_2O$

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
—	± − 35°	± 28	0
—	± − 45	± 34,7	± 7,0

Tableau 28.

Courbe *H′ K′* (hypothétique).

Phases solides: $D_8 + HCl.\ 2\ H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
—	± − 45°	± 34,7	± 7,0
—	± − 55	± 48	± 14

Tableau 29.

Courbe *E′ K′* (hypothétique).

Phases solides: $HCl.2H_2O + HCl.H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
—	± − 20°	± 55	0
—	± − 55	± 48	± 14

Tableau 30.

Courbe *K′ T* (hypothétique).

Phases solides: $D_8 + HCl.\ H_2O$.

N°.	t	HCl	$FeCl_3$
—	± − 55°	± 48	± 14
—	± − 65	± 55	± 28,5

Tableau 31.

Points de fusion de phases solides isolées.

$Fe_2Cl_6.2HCl.\ 4H_2O$	+ 45,7°
$Fe_2Cl_6.2HCl.\ 8H_2O$	− 3
$Fe_2Cl_6.2HCl.12H_2O$	− 6 (instable).

Tableau 32. Points de fusion ou de transformation de deux phases solides.

Température	Composition de la solution S		Mode de transformation
	HCl	$FeCl_3$	
	sur 100 H_2O		
— 26,5°	33,75	33,75	$D_4 + D_8 = S$
− 10,5	20,37	20,37	$D_8 + D_{12} = S$ (instable)
+ 29	33,50	50,00	$D_4 + Fe_4 = S$
− 5	21,40	27,16	$D_8 + Fe_5 = S$ (instable)
− 4,5	20,50	25,64	$D_8 + Fe_7 = S$
− 7,5	19,30	23,10	$D_8 + Fe_{12} = S$
− 12,5	22,10	16,67	$D_{12} = Fe_{12} + S$

Tableau 33. Points de fusion ou de transformation de trois phases solides.

— 27,5°	32,23	34,22	$D_4 + D_8 + Fe_4 = S$
− 7,5	19,22	23,72	$D_8 + Fe_7 + Fe_{12} = S$
+ 29	33,71	49,84	$D_4 + Fe_4 = Fe_6 + S$
— 16	28,40	31,89	$D_8 + Fe_4 = Fe_5 + S$
− 7,3	23,[illegible]8	28,55	$D_8 + Fe_5 = Fe_7 + S$
− 13	22,40	18,00	$D_8 + D_{12} = Fe_{12} + S$

Probablement :

Température	Composition de la solution S		Mode de transformation
	$H\,Cl$	$Fe\,Cl_3$	
	sur 100 H_2O		
– 100°	15	1,5	Glace + Fe_{12} + $H\,Cl.3\,H_2O = S$
– 45	35	7	$D_8 + H\,Cl\,3H_2O + H\,Cl.2H_2O = S$
– 55	48	14	$D_8 + H\,Cl.2\,H_2O + H\,Cl.H_2O = S$
– 65	55	28,5	$D_4 + D_8 + H\,Cl.\,H_2O = S$
– 60	19	3,5	$Fe_{12} + H\,Cl.3\,H_2O = D_{12} + S$
– 40	25	6	$D_{12} + H\,Cl.3\,H_2O = D_8 + S$

Leyde, Laboratoire de Chimie inorganique de l'Université.

SUR LA POLARISATION ÉLECTROLYTIQUE

PAR

J. H. MEERBURG.

---

§ 1. Il y a une quinzaine d'années, M. Witkowski arriva par voie théorique [1]) à une formule relative aux variations du courant de polarisation, dans le cas de forces électromotrices incapables de provoquer une décomposition appréciable.

M. Witkowski a supposé des électrodes de platine plongeant dans une solution d'acide sulfurique; et pour arriver à sa formule, il a émis l'hypothèse que le courant est surtout entretenu par la diffusion vers l'intérieur du platine de l'hydrogène dégagé. Cette disparition d'hydrogène réclame un nouvel apport de ce gaz par le courant, car la force électromotrice de polarisation diminue en même temps au pôle négatif. Je me propose en premier lieu de soumettre à un examen critique la manière dont l'auteur arrive à sa formule. Voici comment il s'y prend.

Soit i l'intensité du courant au temps t, s la surface de l'électrode, d la densité de l'hydrogène sur l'électrode, k l'équivalent électrochimique de l'hydrogène et ϱ la densité de l'hydrogène diffusé vers l'intérieur à une distance x de la surface. La quantité d'hydrogène développée au temps t après la fermeture du courant sera représentée par $k\int_0^t i\,dt$, ou bien par $s\,\vartheta + s\int_0^\infty \varrho\,dx$. Par conséquent

---

[1]) *Wied. Ann.* Bd. 11. 1880. p. 759.

$$k\int_0^t i\,dt = s\,\vartheta + s\int_0^\infty \varrho\,dx \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1).$$

L'épaisseur de l'électrode est supposée infinie; ce qui revient à admettre que pendant la durée de l'observation la quantité de gaz qui atteint par diffusion la face opposée est inappréciable.

Outre cette équation, il y a moyen d'en trouver encore deux autres. Soit E la force électromotrice de la pile, R la résistance, et admettons que la force de polarisation soit proportionnelle à la densité de l'hydrogène à la surface de l'électrode. Négligeons d'autre part la polarisation anodique. Nous aurons, d'après la loi d'Ohm:

$$i = \frac{E}{R} - \frac{m\,\vartheta}{R} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Admettons ensuite que la diffusion de l'hydrogène dans le platine suive les lois ordinaires de la diffusion; il viendra encore:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Comparant (1) et (3), on trouvera sans peine:

$$i = \frac{s}{k}\frac{d\vartheta}{dt} - \frac{a^2 s}{k}\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_{x=0.} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4).$$

Eliminant ϑ entre (2) et (4), il vient

$$i = A\,e^{-pt} - \frac{m a^2}{R}\,e^{-pt}\int_0^t \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_0 e^{pt}\,dt \quad \ldots\ldots \quad (5),$$

équation dans laquelle $p = \frac{m\,k}{R\,s}$.

Pour éliminer $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial k}\right)_0$ de (5), il faut résoudre (3). C'est ce que fait M. Witkowski en posant $\varrho = 0$, $t = 0$ et $x = 0$, $\varrho = \varrho_0 - \varrho_0 f(t)$, quand $f(t)$ est une fonction telle que $f(0) = 1$ et converge vers 0 quand t converge vers l'infini. Mais nous verrons tout à l'heure que cette dernière hypothèse n'est pas justifiée. On arrive dans ces conditions à la solution suivante:

$$\varrho = \frac{2\varrho_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du - \frac{\varrho_0}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t f(u) \frac{x}{(t-u)^{3/2}} e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-u)}} du \quad \ldots . (6)$$

Différentiant par rapport à x et posant ensuite $x = 0$, le premier terme nous donne $-\frac{\varrho_0}{a\sqrt{\pi t}}$. Le deuxième terme est traité d'une manière spéciale. M. Witkowski le transforme d'abord en

$$F(x) = -\frac{2\varrho_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} f\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) e^{-u^2} du;$$

puis développe en série, mais s'en tient au premier terme, et trouve enfin pour la grandeur cherchée

$$\varrho_0 \frac{f(t) + t f'(\theta t)}{a\sqrt{\pi t}},$$

ce qui à mon avis est inexact [1]).

---

[1]) Le raisonnement de M. Witkowski est probablement le suivant:

$$\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} f\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) e^{-u^2} du = f(t) \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du -$$

$$- \frac{x^2}{4a^2} f'(\Theta t) \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{u^2} du.$$

Cette expression, différentiée par rapport à x, donne

$$-\frac{1}{2a\sqrt{t}} f(t) e^{-\frac{x^2}{4a^2t}} - \frac{x}{2a^2} f'(\Theta t) \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \frac{e^{-u^2}}{u^2} du +$$

$$+ \frac{t}{2a\sqrt{t}} f'(\Theta t) e^{-\frac{x^2}{4a^2t}};$$

et si nous posons $x = 0$,

$$-\frac{1}{2a\sqrt{t}} f(t) + \frac{t f'(\Theta t)}{2a\sqrt{t}}.$$

On obtient par ce procédé

$$i = A e^{-pt} + \frac{m a \varrho_0}{R \sqrt{\pi}} e^{-pt} \int_0^t e^{pt} t^{-1/2} dt -$$

$$- \frac{m a \varrho_0}{R \sqrt{\pi}} e^{-pt} \int_0^t \left\{ f(t) + t f'(\theta t) \right\} e^{pt} t^{-1/2} dt.$$

On néglige alors dans cette formule le premier et le dernier terme, tandis que l'on attribue au terme moyen une valeur approchée, ce qui donne

$$i = \frac{a \varrho_0 s}{k \sqrt{\pi}} t^{-1/2}.$$

A cette formule on ajoute encore un terme β comme expression de la convection.

Voyons quelle signification physique nous devons attribuer à ces termes négligés. On verra sans peine que nous arrivons au même résultat en résolvant (3) dans les conditions: $\varrho = 0$, $t = 0$ et $x = 0$, $\varrho = \varrho_0$; de manière que l'expression $f(t)$ de M. Witkowski devient nulle. Cela revient à supposer la polarisation constante. En effet, nous déduisons alors de (3):

$$\varrho = \frac{2 \varrho_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-u^2} du,$$

et de cette expression:

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_0 = - \frac{\varrho_0}{a \sqrt{\pi t}}.$$

Sauf le signe du premier terme, cette expression concorde avec celle de M. Witkowski. Mais quelques erreurs ont été commises dans ces calculs. Ainsi $f'(\Theta t)$ est une fonction de x, mais je ne l'ai pas traitée comme telle. D'autre part, $\int_0^\infty \frac{e^{-u^2}}{u^2} du = \infty$, de sorte que pour $x = 0$, l'expression

$$\frac{x}{2a^2} f'(\Theta t) \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{u} \frac{e^{-u^2}}{u^2} du$$

devient non pas 0, mais $0 \times \infty$.

Il est maintenant clair que la grandeur ϑ de l'équation (2) est proportionnelle à ϱ_0, de sorte que, comme on a $\frac{d\varrho_0}{dt}=0$, il vient également $\frac{d\vartheta}{dt}=0$; et nous trouvons par conséquent directement par substitution dans l'équation (4):

$$i=\frac{a\varrho_0 s}{k\sqrt{\pi}}t^{-1/2}.$$

Nous voyons donc en même temps qu'il est superflu d'introduire dans l'équation fondamentale l'équation qui exprime la loi d'Ohm.

§ 2, Demandons-nous s'il n'y aurait pas moyen d'envisager la question d'une manière tout aussi générale que l'a fait M. Witkowski, sans négliger comme lui différents termes. Partons donc encore une fois de la série d'équations

$$k\int_0^t i\,dt=s\varepsilon\varrho_0+s\int_0^\infty \varrho\,dx, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

où nous posons $\vartheta=\varepsilon\varrho_0$. ε est l'épaisseur de la couche d'hydrogène à la surface de l'électrode, déterminant la force électromotrice de polarisation.

Nous avons ensuite

$$\frac{\partial\varrho}{\partial t}=a^2\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2}, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

avec les conditions que $t=0$, $\varrho=0$; $x=0$, $\varrho=\psi(t)$.

Nous tirons de l'équation (8):

$$i=\frac{s\varepsilon a^2}{k}\left(\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2}\right)_0-\frac{a^2 s}{k}\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\right)_0; \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

et la résolution de l'équation (9) nous donne

$$\varrho=\frac{x}{2a\sqrt{\pi}}\int_0^t \psi(\lambda)\,e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-\lambda)}}(t-\lambda)^{-3/2}d\lambda. \quad \ldots \quad (11)$$

Pour trouver $\left(\frac{\partial\varrho}{\partial x}\right)_0$ et $\left(\frac{\partial^2\varrho}{\partial x^2}\right)_0$ nous calculons d'abord que

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x} = \frac{1}{2a\sqrt{\pi}}\int_0^t \psi(\lambda)\, e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-\lambda)}}(t-\lambda)^{-3/2}\, d\lambda -$$

$$-\frac{x^2}{4a^3\sqrt{\pi}}\int_0^t \psi(\lambda)\, e^{-\frac{x^2}{4a^2(t-\lambda)}}(t-\lambda)^{-5/2}\, d\lambda.$$

Faisons $x = 0$. Le premier terme de cette expression devient infiniment grand, car nous pouvons le remplacer par $\frac{\varrho}{x}$, et, quand $x = 0$, ϱ devient $= \psi(t)$, ce qui est une valeur finie. Il faudra donc que le deuxième terme devienne lui aussi infiniment grand, car $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_0$ doit avoir une valeur finie. Afin de déterminer la valeur de la fonction dans le cas de $x = 0$ nous écrivons d'abord

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{2}{x\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \psi\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) e^{-u^2}(2u^2-1)\, du.$$

Quand $x = 0$ cette fonction devient $\frac{0}{0}$. Or

$$\psi\left(t - \frac{x^2}{4a^2u^2}\right) = \psi(t) - \frac{x^2}{4a^2u^2}\psi'(t)\ldots\ldots +$$

$$+ (-1)^n\left(\frac{x^2}{4a^2u^2}\right)^n \frac{(1-)\theta^{n-1}}{1^{n-1/1}}\,\psi^{(n)}\left(t - \frac{\theta x^2}{4a^2u^2}\right).$$

Par conséquent

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{2}{x\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \psi(t)\, e^{-u^2}(2u^2-1)\, du +$$

$$+\frac{x}{2a^2\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \psi'(t)\, e^{-u^2}\left(2 - \frac{1}{u^2}\right) du + \ldots\ldots$$

Quand $x = 0$ tous les termes de droite deviennent indéterminés. Mais appliquant les règles ordinaires pour la détermination de fonctions indéterminées, on trouvera facilement:

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_0 = -\frac{\psi(t)}{a\sqrt{\pi t}} - \frac{\psi'(t)}{a\sqrt{\pi t}}\,t + \frac{\psi''(t)}{2.3\,a\sqrt{\pi t}}\,t^2 - \ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots + (-1)^n \frac{\psi^{(n)}(t)}{1^{n/1}(2n-1)\,a\sqrt{\pi t}}\,t^n + \ldots\ldots;$$

ou bien

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_0 = -\frac{\varphi(t)}{a\sqrt{\pi t}} + \sum_1^\infty (-1)^n \frac{\psi^{(n)} t}{1^{n/1}(2n-1)a\sqrt{\pi t}} t^n.$$

Cette série s'écrira sans peine sous forme d'une intégrale déterminée; savoir

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial x}\right)_0 = -\frac{\varphi(t)}{a\sqrt{\pi t}} + \frac{1}{a\sqrt{\pi t}}\int_1^\infty \left[\psi\left(t-\frac{t}{z^2}\right) - \psi(t)\right] dz.$$

On s'en convaincra en développant et intégrant, d'après le théorème de Taylor, le terme muni du signe d'intégration.

Si l'on veut déterminer $\left(\frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}\right)_0$ il n'est pas nécessaire de développer d'abord en série. On peut faire subir directement à cette forme les transformations nécessaires, ce qui donne

$$\left(\frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2}\right) = \frac{\psi'(t)}{a^2}.$$

Substituant dans (1_0), nous aurons

$$i = \frac{s\varepsilon}{k}\psi'(t) + \frac{s a}{k\sqrt{\pi t}}\psi(t) - \frac{s a}{k\sqrt{\pi t}}\int_1^\infty \left[\psi\left(t-\frac{t}{z^2}\right) - \psi(t)\right] dz \quad \ldots\ldots (12).$$

On pourrait encore se servir de la loi d'Ohm pour éliminer $\psi(t)$ de cette formule; mais on se heurte à des difficultés que l'on évite en déterminant $\psi(t)$ par voie expérimentale.

§ 3. Pour arriver à notre formule, nous avons admis que c'est la présence à la surface des électrodes des produits de décomposition, notamment de l'hydrogène, qui donne naissance à la force antagoniste de polarisation. Mais cela n'est pas nécessaire. M Warburg [1]) se représente comme suit l'origine au moins d'une partie de la force électromotrice polarisante. Le métal de l'électrode passerait légèrement en solution. Ce phénomène serait favorisé par la présence d'oxygène, et contrecarré par l'hydrogène. Il y a donc, au pôle positif, dissolution d'une

[1]) Warburg. *Wied. Ann.* Bd. 38, p. 321. 1889.

quantité croissante de métal, qui se dépose d'autre part à la cathode. La concentration de la solution métallique devient donc très-différente aux deux pôles; et il en résulte nécessairement une force électromotrice, la force électromotrice de polarisation.

Admettons cette manière de voir et supposons qu'au pôle négatif se dépose autant de métal qu'il s'en dissout à l'anode; nous nous verrons conduits de nouveau à une équation du genre de (12), mais renfermant d'autres constantes. Les équations dont nous devons partir sont, en effet, presque complètement les mêmes. L'équation (8) devient:

$$k\int_0^t i\,d\,t = s\int_0^\infty (\varrho - \varrho_0)\,dx,$$

où k est l'équivalent électrochimique du métal de l'électrode, ϱ_0 et ϱ la concentration d'abord constante et plus tard variable de la solution de ce métal. L'équation (9) reste de la forme

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 \varrho}{\partial x^2};$$

mais il faut que l'on ait à présent:

$$t = 0 \quad \varrho = \varrho_0; \quad x = 0 \quad \varrho = \psi(t).$$

On voit sans peine que les équations conduisent à une formule telle que l'équation (12). Seulement le terme en $\psi'(t)$ y fait défaut, ce qui n'est d'ailleurs que d'importance secondaire.

§ 4. Il s'agit maintenant en premier lieu de déterminer la valeur de $\psi(t)$. Cette expression représente la densité de l'hydrogène à la surface de l'électrode; densité que nous supposons proportionnelle à la polarisation en cet endroit. Dans la théorie de M. Warburg les choses deviendraient légèrement plus compliquées. Les variations successives de la polarisation étant connues, nous pourrons nous en servir pour déterminer le dernier terme de (12). Nous remarquerons à ce propos qu'il n'est pas nécessaire de connaître la valeur absolue de $\psi(t)$, car l'intégrale ne change pas quand on remplace $\psi(t)$ par $\psi(t) - a$.

Remarquons encore que le premier terme du deuxième membre a été multiplié par la grandeur très-petite ϵ. Si nous considérons que ce terme est infiniment petit par rapport aux autres termes, nous pourrons le négliger et écrire

$$i\sqrt{t} = A\left[\psi(t) - \int_1^\infty \left\{\psi\left(t - \frac{t}{z^2}\right) - \psi(t)\right\} dz\right] \ldots (13)$$

Remplaçons dans cette expression $\psi(t)$ par $\psi(t) - a$; nous verrons que les variations de $i\sqrt{t}$ restent les mêmes.

Pour déterminer l'intensité de la polarisation cathodique — la grandeur proportionnelle à $\psi(t)$ — j'ai eu recours à la méthode suivante.

Soient deux circuits P et Q (Pl. III fig. 1), dans lesquels le courant est entretenu par des batteries très-constantes de piles Meidinger. Le circuit P sert à faire passer un courant de force électromotrice déterminée par une solution électrolytique. On trouvera la force électromotrice à l'aide de la résistance, mesurée par l'introduction dans le circuit d'une caisse de résistance H_2, et à l'aide de l'intensité du courant dans le circuit P.

L'autre circuit Q sert à déterminer la force électromotrice de polarisation. Supposons que l'on veuille déterminer la polarisation de l'électrode B. Je mets B en rapport avec un point du circuit Q, tandis qu'un autre point de ce circuit est mis en communication avec une électrode D de construction toute particulière — électrode dite impolarisable — plongée dans le liquide derrière l'électrode B. Mais cette communication n'est pas directe. Au milieu du fil de jonction se trouve introduit un électromètre capillaire de Lippmann. Or, si la résistance de la caisse R_2 est réglée de telle sorte que l'électromètre n'accuse aucune déviation, il est évident que la différence de potentiel B/D est égale à la chute de potentiel dans le circuit Q entre les deux points qui se trouvent en rapport avec l'autre circuit P (ce sont les chevilles extrêmes de la caisse de résistance R_2). Il suffit maintenant que l'on connaisse l'intensité du courant en Q pour trouver sans peine, à l'aide de la

résistance entre les deux points susnommés cette différence de potentiel, et par conséquent aussi celle entre B et D. Il est évident que de cette manière on pourra mesurer la polarisation.

Les deux caisses de résistance R_1 et R_2 (ainsi que H_1 et H_2) ne servaient qu'à maintenir constantes les intensités de courant en Q (et P), malgré que la résistance de R_2 (H_2) pût être modifiée à volonté.

Il sera nécessaire de faire une mention spéciale de l'électrode D. Elle était, suivant le terme usité, impolarisable; propriété qu'elle devait à ce que le fil de platine qui la constitue était saturé aussi complètement que possible d'hydrogène produit par voie électrolytique. Ces électrodes ont rendu d'excellents services dans le cours de ces recherches. J'ai pu le plus souvent y faire passer de grandes quantités d'électricité sans que l'état de polarisation fût modifié en aucune manière.

L'appareil qui servit aux observations est représenté fig. 2, et ne réclame pas de plus ample description. A chacune des électrodes principales A et B se trouvent ajoutées deux électrodes secondaires impolarisables, (C, E et F, D). L'une de ces couples d'électrodes, C et D, servit seule aux déterminations, l'autre couple sert a contrôler si les électrodes C et D sont réellement impolarisables. La figure montre également la manière particulière dont ces électrodes secondaires sont disposées. Le tube latéral, large d'environ 4 mm., renferme un tube plus étroit, étiré à l'une de ses extrémités de manière à devenir capillaire sur une longueur de 4 cm. (diamètre interne ± 0,2 mm). L'autre extrémité élargie renferme l'électrode, et en cet endroit le tube interne se trouve soudé au tube externe. Le fil de platine a été lentement saturé d'hydrogène préparé par électrolyse, l'électrode G servant de pôle positif.

§ 5. Les déterminations montrèrent bien vite l'exactitude d'une découverte de M. Fromme [1]), savoir que si les

---

[1]) Fromme, *Wied. Ann.*, Bd. 29, p. 497. Bd. 30, pp. 77, 320; 503.

forces de polarisation sont peu intenses, et dans le cas d'électrodes de platine plongées dans une solution d'acide sulfurique, la polarisation devient rapidement presque tout-à-fait constante dans l'ensemble; mais qu'il n'en est pas ainsi de la polarisation des électrodes prises isolément. Celle du pôle négatif en effet diminue régulièrement, en même temps que celle du pôle positif augmente à peu près dans la même raison. Il est évident dès lors que la polarisation cathodique, qui était cependant nulle au moment de la fermeture du courant, a dû atteindre d'abord un maximum. Je me suis proposé d'étendre légèrement le champ de ces recherches en déterminant également ce maximum et en étudiant quelques-unes de ses propriétés. La méthode décrite § 4 n'a pas été impropre à cette investigation. Elle est, en effet, une méthode de réduction à zéro; l'instrument destiné à comparer les potentiels de deux points donnés est un électromètre capillaire, instrument que l'on peut disposer de manière à s'orienter avec une grande rapidité. Voici comment j'ai raisonné, et ce que le résultat n'est pas venu contredire.

Supposons que nous soyions capables d'évaluer approximativement l'intensité de la polarisation cathodique, très-peu de temps (1 seconde p. ex.) après la fermeture du courant. Donnons maintenant à la résistance de la caisse R_2 une valeur telle que la différence de potentiel des deux chevilles extrêmes de l'appareil soit égale environ à la valeur de la polarisation. Il faudra naturellement avoir égard à la différence de potentiel existant déjà entre les électrodes B et D avant la fermeture du courant. Etablissons maintenant le contact de D avec l'électromètre au moment où l'on croit que la polarisation aura l'intensité voulue. Généralement la déviation de l'électromètre ne sera pas nulle, mais d'autant plus petite que l'approximation aura été plus grande. Si le ménisque du mercure reste dans le champ de la lunette servant à la lecture, il est facile de déduire de la déviation l'intensité de la polarisation au moment où le ménisque atteint sa position extrême. Nous

avons donc pu mesurer ainsi la polarisation à un instant déterminé.

L'existence d'un maximum se révèle encore d'une façon particulière par le déplacement du ménisque du mercure. Supposons la résistance de R_2 si grande que la différence de potentiel des chevilles extrêmes soit plus grande que ne le veut la polarisation cathodique au moment où nous opérons le contact avec l'électromètre. Représentons-nous encore que D soit mis en rapport avec cet instrument alors que le maximum n'a pas encore été atteint. Le ménisque quitte dans ce cas la position zéro pour une position nouvelle, correspondant à la polarisation actuelle. Puis il revient sur ses pas, car la polarisation s'accroît; atteint un nouveau point de rebroussement, correspondant au maximum, et reprend encore une fois la direction inverse, parce que la polarisation diminue. Ce double changement de direction, caractéristique du maximum, a été en effet observé dans la plupart des cas où on pouvait l'attendre. J'ai donc considéré comme l'époque ou le maximum est atteint celle du deuxième rebroussement; et j'ai déduit de la déviation en ce moment la valeur de la polarisation. Ainsi furent obtenus les nombres du tableau suivant. Au lieu de l'intensité même du maximum, j'y ai placé le quotient $\frac{\text{maximum}}{\text{force polaris.}}$. La force de polarisation, exprimée en volts, se trouve dans la première colonne; dans la deuxième et la quatrième le quotient susnommé; dans la troisième et la cinquième enfin l'intervalle (en secondes) au bout duquel le maximum a été atteint. Tous ces nombres sont des moyennes de plusieurs déterminations bien concordantes [1]). Les valeurs placées entre parenthèses ont été déterminées à l'aide d'une solution concentrée ($\pm$ 0,5 mol. gr. au litre) et une solution diluée ($\pm$ 0,01 mol. gr.) de KOH; une solution con-

[1]) Les observations se trouvent rapportées séparément dans ma dissertation. Chapitre II. Tableaux VIII—XV.

contrée (± 1,3 mol. gr.) et une solution diluée (± 0,01 mol. gr.) de H_2SO_4. J'ai également employé des solutions privées d'air aussi complètement que possible, et d'autres qui n'avaient pas subi un pareil traitement.

Tableau I.

KOH (concentré).

Force pol.	privé d'air. M/P		privé d'air. T		aéré. M/P		aéré. T	
0,2	0,473	(0,432)	1,4	(2,25)	0,442	(0,429)	1,4	(6,1)
0,4	0,428	(0,422)	1,25	(1,9)	0,395	(0,397)	1,3	(1,65)
0,6	0,399	(0,386)	2,8	(2,1)	0,347	(0,346)	1,4	(1,5)
0,8	0,361	(0,343)	4,5	(4,0)	0,286	—	1,4	—

KOH (dilué).

Force pol.	privé d'air. M/P		privé d'air. T		aéré. M/P		aéré. T	
0,2	0,309	(0,294)	28	(31 ?)	0,490	(0,472)	4,6	(5,8)
0,4	0,322	(0,311)	10,7	(13,7)	0,424	(0,427)	2,6	(2,8)
0,6	0,346	(0,337)	13,0	(13,3)	0,395	(0,393)	3,5	(3,5)
0,8	0,328	(0,328)	10,9	(11,8)	0,375	(0,376)	3,7	(3,7)

H_2So_4 (concentré).

Force pol.	privé d'air. M/P		privé d'air. T		aéré. M/P		aéré. T	
0,2	0,507	(0,518)	5,6	(5,0)	0,504	(0,546)	6,1	(7,2)
0,4	0,516	(0,523)	1,7	(1,6)	0,562	(0,572)	1,5	(1,1)
0,6	0,520	(0,519)	1,1	(0,95)	0,549	(0,562)	0,4	(0,6)
0,8	0,544	(0,535)	1,0	(0,9)	0,545	(0,532)	0,6	(0,7)

H_2SO_4 (dilué).

Force pol.	privé d'air. M/P		privé d'air. T		aéré. M/P		aéré. T	
0,2	0,536	(0,515)	—	(6,0)	0,556	(0,564)	5,7	(2,8)
0,4	0,527	(0,510)	3,5	(2,5)	0,568	(0,564)	2,6	(1,45)
0,6	0,513	(0,506)	1,3	(1,4)	0,562	(0,560)	1,5	(1,25)
0,8	0,487	(0,486)	1,1	(1,0)	0,522	(0,524)	1,1	(1,1)

L'inspection de ce tableau montre tout de suite que, pour les solutions de $K\,O\,H$, le quotient $\frac{\text{maximum}}{\text{force polaris.}}$ est toujours inférieur à 0,5, tandis que l'inverse a lieu pour H_2SO_4. Cette différence est nettement dessinée et s'est révélée déjà lors des déterminations préliminaires. Elle ne peut s'expliquer par une différence des résistance.

Afin de découvrir les autres règles générales qui résulteraient de ces nombres, je les ai traduits en une représentation graphique (pl. IV). Dans la première série de figures (désignées par *a*), le quotient M/P est représenté comme fonction de la force polarisante. Dans la deuxième série (les figures marquées *b*), le temps au bout duquel le maximum est atteint a été considéré à son tour comme fonction de cette même grandeur. Les lignes dessinées en trait plein se rapportent à la première série d'observations; les lignes en pointillé à la deuxième série (les résultats numériques entre parenthèses du tableau). On s'aperçoit bien vite que les valeurs n'ont plus été les mêmes, mais que le caractère général du diagramme n'a pas souffert.

Voyons ce qu'il y a moyen de déduire de ces tracés, outre la règle déjà indiquée:

Une influence quelconque de la présence ou de l'absence d'air ne se fait pas sentir. C'est seulement dans le cas des solutions de $K\,O\,H$ qu'il semble résulter de la présence d'air une diminution du maximum. En effet, dans les tracés relatifs aux solutions de $K\,O\,H$ privées d'air (fig. 1^a et 3^a, Pl. IV) la ligne en pointillé (c. à. d. la ligne relative aux observations faites avec le même appareil, mais après la fin de la première série) se trouve bien plus au-dessous de la ligne en trait plein que dans le cas où l'air a été chassé de la solution (fig. 2^a et 4^a).

Si nous examinons les tracés relatifs aux solutions de KOH seules, nous verrons que les courbes 1^a, 2^a et 4^a présentent en général un trajet analogue. A mesure que la force polarisante s'accroît, la valeur de M/P diminue considérablement. Dans

la fig. 3ª ce trajet est différent; mais M/P est lui-même beaucoup plus petit en général que dans les trois autres cas Peut-être cette différence dépend-elle aussi de ce que l'appareil ayant servi à ces déterminations avait déjà été employé dans les essais préliminaires.

Les courbes relatives aux solutions de $H_2\ SO_4$ ne présentent pas la régularité qu'offrent celles des solutions de KOH. Au contraire, toute règle semble avoir cessé. Dans la fig. 6_a la courbe est même nettement ascendante. Tandis que de plus pour les solutions de KOH, les courbes ponctuées étaient toujours situées au-dessous des courbes en trait plein, il n'en est pas du tout ainsi pour les solutions de $H_2\ SO_4$.

Quant aux courbes relatives à l'intervalle au bout duquel le maximum est atteint, ce sont les solutions de $H_2\,SO_4$ qui présentent le plus de régularité. Dans le cas des solutions de KOH, le temps semble en général plus grand, et la polarisation répétée l'augmente encore, comme il résulte du fait que les courbes pointillées correspondant à ces solutions sont situées en général au-dessus de celles dessinées en trait plein. Pour les solutions de $H_2\ SO_4$ c'est précisément l'inverse qui a lieu. Les quatre courbes relatives à ces solutions présentent en général le même trajet; et la valeur absolue du quotient M/P est presque la même dans les quatre cas. Ceci indique que la résistance, assez différente cependant, n'a pas grande importance pour la détermination de ce quotient.

Dans le cas des solutions de KOH les courbes semblent atteindre un minimum vers 0,4 volt.

§ 6. Ici se pose la question de savoir si, de même que dans la polarisation le pôle négatif atteint un maximum, cette électrode atteint un minimum lors de la dépolarisation? C'est en effet ce qui a lieu. J'ai fait usage pour la détermination de ce minimum des mêmes méthodes que pour le maximum. Mais comme le minimum est très-rapidement atteint, les déterminations sont incertaines. Il n'y a pas de doute qu'il se produisait régulièrement moins d'une minute après la ferme-

ture du courant. Toujours il était situé très-bas. Voici quelques résultats numériques à l'appui:

Polar. cathod. avant la détermin.	Minimum.	Temps requis pour l'apparition du minimum.
0,2477	— 0,1627	0',7
0,2465	— 0,1521	1',1
0,2520	— 0,1497	0',8
0,2703	— 0,1374	1',3
0,2733	— 0,1345	1',6

Cette série de nombres s'obtint de la manière suivante. Le courant fut fermé jusqu'à ce que la polarisation cathodique fut devenue sensiblement constante. Puis les électrodes furent mises en rapport et immédiatement après furent établies les communications nécessaires à la mesure de la polarisation. Dans le cas de non-réussite de l'observation, le courant était immédiatement fermé de nouveau et prenait bientôt alors une valeur constante, de manière qu'il devenait possible de faire une nouvelle détermination. La polarisation totale était de ± 0,6 volt. Les autres solutions donnèrent des valeurs tout-à-fait analogues.

§ 7. J'ai déterminé non-seùlement le maximum de polarisation cathodique, mais j'ai fait de plus quelques observations tendant à poursuivre les diverses phases de la polarisation des deux électrodes dans les premières secondes après la fermeture. La méthode employée à cet effet fut celle ayant servi aux déterminations rapportées ci-dessus. Tout d'abord la différence de potentiel entre les deux chevilles extrêmes de la caisse de résistance R_2 fut rendue égale à celle que l'on pouvait attendre, en un moment déterminé après la fermeture du circuit, entre l'une des électrodes et l'électrode auxiliaire correspondante. Le courant fut alors fermé et peu après les communications avec l'électromètre établies. Celui-ci accusa une légère déviation; et celle correspondant au point de rebroussement de l'aiguille fut censée correspondre à la différence actuelle de potentiel

12*

entre les deux pôles. Ainsi se trouvait déterminé un point de la courbe, exprimant les diverses phases de la polarisation. Afin de trouver un deuxième point, il fallut d'abord dépolariser les électrodes par contact mutuel, ce qui permit de faire une détermination nouvelle pour un autre intervalle.

Les résultats ont été graphiquement représentés pl. V. On voit que la concordance entre les diverses déterminations prises isolément n'est pas aussi parfaite qu'on l'aurait probablement attendu.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est que dans le cas des solutions de KOH, le maximum de polarisation cathodique est bien net quand les forces polarisantes sont peu intenses, et se trouve réalisé en peu de temps; tandis qu'il n'en est pas ainsi quand on fait usage de forces plus considérables. Pour les solutions de H_2SO_4 c'est précisément l'inverse qui a lieu.

Les mêmes figures montrent de nouveau que chez les solutions de KOH le quotient M/P est plus petit que 0,5; plus grand que cette valeur au contraire chez les solutions de H_2SO_4.

Je ferai enfin remarquer que dans toutes les figures la courbe de la polarisation anodique présente une marche plus rapidement ascendante que la courbe de la polarisation cathodique ne descend au point correspondant. Cela est facile à comprendre, car l'intensité du courant devenant plus faible, la chûte de potentiel dans le liquide devient moins forte et la polarisation totale doit donc augmenter.

§ 8 Revenons maintenant à notre objet principal: la détermination de la polarisation cathodique pendant un long espace de temps. Les phases successives peuvent être facilement déterminées au moyen de la méthode ci-dessus décrite. La différence de potentiel entre le pôle négatif et l'électrode auxiliaire qui y est ajoutée fut déterminée d'abord de minute en minute; puis, quand le courant eût passé pendant quelque temps, à des intervalles plus considérables. Les diverses observations

ont conduit environ au même résultat. Un maximum fut rapidement atteint; puis la polarisation cathodique diminua d'intensité, rapidement d'abord, plus lentement dans la suite. Fréquemment cette diminution fit place au bout de quelques heures à un léger accroissement. Mais celui-ci n'a aucune importance à notre point de vue. Si d'ailleurs les variations de la polarisation se sont montrées identiques dans les diverses observations, sa valeur absolue ne se comportait pas du tout de la même manière. Mais ceci non plus ne nous intéresse guère, comme on l'a déjà vu au § 4.

Il serait superflu de rapporter ici toutes les observations faites avec une force polarisante de ± 0,6 volt. Je préfère donner un seul tableau que l'on pourra considérer comme type, et qui représentera une moyenne des tableaux fournis par les observations. J'y ai diminué partout la polarisation d'une quantité constante, de manière qu'au moment où le maximum est atteint, elle est représentée par 100.

Tableau 2.

Temps.	$\psi(t) - a$	Temps.	$\psi(t) - a$	Temps.	$\psi(t) - a$
1″	100	3′	39	30′	5
30″	80	5′	28	50′	2
1′	66	10′	17	100′	0
2′	49,5	20′	9		

L'usage de ce tableau nous permettra aisément de déduire théoriquement de la formule (13) § 4 les valeurs successives de l'expression $i\sqrt{t}$. Comme nous ne connaissons $\psi(t)$ que dans sa forme graphique, il est évident que $i\sqrt{t}$ ne pourra être trouvé à son tour que par voie graphique. J'ai à cet effet, pour la valeur de t donnée dans le tableau, cherché la valeur de l'intégrale $I = \int_1^\infty \left[\psi\left(t - \frac{t}{z^2}\right) - \psi(t)\right] dz$, ce qui me donna

Tableau 3.

Temps.	I	Temps.	I	Temps.	I
1″	− 90 [1])	3′	+ 30	30′	+ 12
30″	+ 9	5′	+ 27	50′	+ 9
1′	+ 22	10′	+ 19	100′	+ 4
2′	+ 27	20′	+ 15		

La formule (13) nous donne maintenant tout de suite pour les valeurs diverses de l'expression $i\sqrt{t}$:

Tableau 4.

Temps.	$i\sqrt{t} - C$	Temps.	$i\sqrt{t} - C$	Temps.	$i\sqrt{t} - C$
1″	190	3′	9	30′	− 7
30″	71	5′	1	50′	− 7
1′	44	10′	− 2	100′	− 4
2′	22,5	20′	− 7		

Il résulte clairement de ce tableau que la valeur de l'expression $i\sqrt{t}$ diminue jusqu'à atteindre un minimum, et augmente ensuite très-lentement. Ce dernier accroissement ne s'observe pas toujours. Il suffit pour qu'il n'ait pas lieu de quelques modifications légères au Tableau 2. Mais toujours, dans le cas de valeurs plus considérables de t, les variations de $i\sqrt{t}$ ne sont que très-faibles. Cette expression prend une valeur lentement croissante, souvent aussi lentement décroissante. D'après M. Witkowski elle devrait toujours s'accroître, et ne rester constante que dans le cas extrême, quand $\beta = 0$ (voir pag. 164).

§ 9. J'ai tâché de contrôler expérimentalement mes résultats théoriques. Il faudra d'abord quelques explications au sujet de la méthode d'expérience, d'ailleurs peu compliquée.

Les électrodes étaient en platine, et enchâssées aux deux ex-

[1]) J'ai supposé, pour trouver la valeur de I dans le cas de $t = 1''$, que la polarisation augmente proportionnellement au temps avant que le maximum n'est atteint.

trémités dans un tube de verre, de manière que leur surface fût perpendiculaire à l'axe du tube. Les deux extrémités étaient recourbées à angle droit de telle sorte que cette surface était horizontale quand les tubes étaient placés horizontalement. Le liquide était H_2SO_4 ou KOH, en solutions de concentration et de résistance diverses, ces différences étant peu importantes. Le tube renfermant les électrodes était fixé d'une manière particulière. Des expériences préliminaires m'avaient appris que de légères trépidations du tube avaient une grande influence sur l'intensité du courant. Il ne suffisait pas de fixer ce tube sur un pilier isolé. Je le fixai donc à une pièce en fer flottant dans une large cuvette remplie de mercure. Cette disposition ne permettait pas aux trépidations de se transmettre au tube, pourvu que la surface du mercure eût tout à l'entour une largeur suffisante (± 10 cm.) Pour me garantir encore davantage contre les trépidations, les observations furent faites la nuit.

L'intensité du courant fut déterminée d'une manière spéciale. Dans les méthodes ordinaires de détermination, l'emploi du commutateur interrompt pendant un moment le circuit ou bien supprime la résistance du galvanomètre. Dans les deux cas on occasionne des secousses dans le mouvement de l'électricité, qui peuvent avoir des suites fâcheuses. J'ai apporté pour cette raison à mon galvanomètre, un appareil construit avec une grande précision, une modification consistant en ce que les bobines peuvent se mouvoir autour d'un axe vertical. A chaque rotation de 180°, le sens du courant change de signe par rapport à l'aimant, sans que le courant ait été interrompu un instant. L'induction du magnétisme terrestre, qui peut également déterminer des secousses dans le mouvement de l'électricité, a été empêchée par ce que les rotations se faisaient lentement. Il va de soi que cette manière de renverser le courant présente quelques inconvénients. Elle est peu rapide, et les variations incessantes du zéro du galvanomètre sont par là plus embarrassantes que

d'habitude. Cependant cette méthode a fini par me donner de très-bons résultats.

Des mesures spéciales avaient été prises pour assurer l'isolation suffisante du circuit tout entier. Toute la quantité d'électricité passant par le galvanomètre parcourait donc aussi sans le moindre doute les électrodes.

Le courant était fourni par une batterie de six piles Meidinger, accouplées trois à trois. Le circuit était constamment fermé. La construction de la batterie s'était faite avec tous les soins possibles, afin d'être sûr de la constance du courant. Le courant de polarisation fut obtenu en établissant une dérivation en des points présentant entre eux une différence de potentiel d'environ 0,6 volt.

Voici quelques-uns des résultats, parmi lesquels on trouvera les plus défavorables à ma formule comme quelques-uns des meilleurs. L'intensité de courant (i) est donnée en degrés de l'échelle; le temps en minutes. Le produit $i\sqrt{t}$ a été également calculé.

Tableau 5.

Solution de KOH, privée d'air.
Valeur d'un degré de l'échelle: 10,8. 10^{-10} amp.

Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$
4	445	890	49	107,0	749	144	70,3	844
9	246	738	64	95,2	762	169	66,7	867
16	181,1	724	81	86,2	779	225	60.9	913
25	146,1	730	100	79,9	799			
36	123,1	739	121	74,7	822			

Tableau 6.

Solution de *KOH*, aérée
Valeur d'un degré de l'échelle: 9,3. 10^{-10} amp.

Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$
9	414	1242	64	120,4	963	169	74,0	962
16	283,3	1133	81	106,3	957	196	68,2	955
25	211,0	1055	100	96,0	960	225	63,8	957
36	167,3	1004	121	86,9	956	256	59,8	957
49	139,4	976	144	79,8	958			

Tableau 7.

Solution de H_2SO_4, privée d'air.
Valeur d'un degré de l'échelle: 10,1 . 10^{-10} amp.

Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$
9	435	1305	64	109,0	872	169	50,7	659
16	307	1228	81	89,0	801	196	45,8	641
25	230	1150	100	74,3	743	225	42,4	636
36	175,0	1050	121	63,3	693			
49	134,1	939	144	55,9	671			

Tableau 8.

Solution de H_2SO_4, aérée.
Valeur d'un degré de l'échelle: 9,5 . 10^{-10} amp.

Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$	Temps.	i	$i\sqrt{t}$
9	524	1572	64	183,9	1471	169	109,9	1429
16	382	1528	81	163,0	1467	196	101,9	1427
27	296,7	1482	100	146,5	1465	225	94,0	1410
36	246,0	1476	121	132,2	1454			
49	209,8	1469	144	120,0	1440			

Le résultat n'est donc pas douteux. Si l'on excepte le premier tableau, les variations observées dans la valeur de $i\sqrt{t}$ sont précisément telles que le veut la théorie. Dans le tableau 8, la variation n'est plus aussi régulière (après $t = 100$) ce

qui tient peut-être à ceci que l'air n'a pas été éliminé. Les tableaux non-reproduits ici, — il y en a sept environ, — conduisent à peu près au même résultat que le tableau 6. Ils montrent en même temps que rien de pareil à une grandeur β, comme le veut M. Witkowski, ne peut être observé.

§ 10. J'ai fait encore quelques expériences, dans lesquelles furent déterminées les variations du courant, une plaque d'argent servant de pôle négatif. Ces expériences ne sont pas encore terminées, car il faut étudier également les variations de la polarisation cathodique si l'on veut aboutir à un résultat quelconque. Je me contenterai de mentionner que dans le petit nombre d'expériences faites dans cette direction la valeur de $i\sqrt{t}$ fut trouvée diminuer considérablement avec le temps, mais sans grande régularité.

§ 11. Pour arriver à nos formules, il a été supposé que l'hydrogène dégagé pénètre dans les électrodes de platine, mais si lentement que l'on peut considérer l'épaisseur de celles-ci comme infinie. Mais cela est-il permis? Des expériences de Crova [1]) et Root [2]) semblent montrer que la diffusion de l'hydrogène dans le platine est très-rapide; et il faudrait dans ce cas tenir compte du fait que les électrodes ne sont pas infiniment épaisses. Mais on aurait dû avoir pour cela à sa disposition plus de données relativement à la vitesse de diffusion. C'est ce qui m'a déterminé à étudier encore une fois la question. Il y avait d'ailleurs d'autres raisons qui me semblaient rendre nécessaire spécialement la répétition de l'expérience de Root. Quant à celle de Crova, sa communication les rapporte très-brièvement et revient à peu près à ce qui suit:

Trois plaques de platine sont plongées dans une même solution. Mais la solution interposée entre 1 et 2 n'est pas en communication avec celle entre 2 et 3. On fait passer

---

[1]) Crova. Les mondes, 5. p. 210. 1864.

[2]) Helmholtz. Abhandl. I. p. 835.

par 1 et 2 un courant, qui dégage sur 2 de l'hydrogène. De temps en temps on met 2 en rapport avec 3 au moyen d'un fil de galvanomètre, pour montrer que 2 est électro négatif relativement à 3. Les électrodes 2 étaient de très-minces plaques de platine, dont les dimensions ne sont pas indiquées.

Pour mesurer la différence de potentiel entre 2 et 3, Root se servit d'un électromètre capillaire ou bien d'un galvanomètre. La plaque 2 avait 0,02 mm. d'épaisseur. Si l'on envoyait un courant par 1 et 2, la solution 3 demeurait électriquement isolée. Mais au bout de cinq minutes la différence de potentiel entre 2 et 3 s'était déjà sensiblement modifiée. Puis le courant passant par 1 et 2 fut interrompu et les deux liquides furent isolés. La différence de potentiel entre 2 et 3 s'accrut encore quelque temps (3 heures) pour diminuer ensuite jusqu'à atteindre la valeur qu'elle avait avant l'expérience. Une autre fois de l'oxygène fut dégagé sur 2, et la modification subie par la différence de potentiel se montra dirigée en sens contraire, mais *d'égale valeur* et *de rapidité égale* à celles du premier cas. Or, Helmholtz n'explique pas ce dernier fait par la pénétration d'oxygène dans le platine, mais par l'enlèvement par l'oxygène, de quantités d'hydrogène occluses dans le platine lors d'expériences antérieures. Et sans doute, on pourrait de cette manière rendre compte des faits, mais cela me semble une explication forcée. La marche entière des phénomènes, telle que Root l'a observée, me paraît d'ailleurs singulière.

Soit par exemple le cas qu'à l'électrode 2 il y ait production d'hydrogène. Si l'on charge d'hydrogène une électrode de platine par voie électrolytique, elle ne cède que très-difficilement cet hydrogène au liquide ambiant. L'examen de la différence de potentiel entre une pareille électrode et le liquide montre que cette différence ne varie que lentement. L'on est donc bien plus porté à attribuer cette variation à la diffusion de l'hydrogène vers l'intérieur de l'électrode qu'au passage de cet élément dans le liquide. Or Root observa qu'en faisant

passer un courant par 1 et 2, la différence de potentiel entre 2 et 3, après s'être accrue trois heures durant, se mit à diminuer de nouveau, de manière qu'au bout de dix-huit heures elle se trouva même plus faible qu'avant l'expérience. Il faudrait donc conclure qu'au bout de trois heures l'électrode 2 cède au liquide, du côté tourné vers 3, plus d'hydrogène qu'il ne lui en arrive de l'intérieur de sa masse; et qu'au bout de dix-huit heures elle renferme déjà moins d'hydrogène qu'avant le début de l'expérience. Mais cela s'acccrde mal avec l'hypothèse en vertu de laquelle le platine retient si énergiquement l'hydrogène.

J'ai donc repris les expériences. L'appareil employé ressemblait en substance à celui de Root. Seulement j'ai pu procéder à l'enlèvement de l'air sans devoir comme lui placer l'appareil entier sous la cloche de la machine pneumatique. Deux appareils, disposés l'un et l'autre comme le montre la fig. 3, Pl. III, furent lutés de part et d'autre, par leur extrémité rodée *A*, à une plaque de platine de 0,02 mm. d'épaisseur. Chacun des appareils était placé séparément sur un pied solide d'ébonite. Les deux tubes *B* étaient mis en rapport au moyen d'un tube de caoutchouc, ce qui empêchait qu'il n'y eût, de part et d'autre des plaques de platine, une différence de pression considérable. A ce tube de caoutchouc était ajouté un tube latéral muni d'un robinet, permettant d'enlever l'air de l'appareil. Le tout était enfin fixé par des pièces d'ébonite à un support de bois, et si solidement que les diverses parties ne pouvaient bouger.

Tout était soigneusement isolé, surtout au moyen de paraffine, y compris la batterie qui fournissait le courant. Seulement on mit parfois l'électrode 2 en contact avec le sol, ce qui n'eut du reste aucune influence. Le liquide était une solution diluée d'acide sulfurique, d'où l'air avait été soigneusement chassé. L'électrode 2 avait subi de plus un minutieux nettoyage.

Je commençai par déterminer quelques jours durant la

différence de potentiel entre 3 et 2; 3 se montra positif par rapport à 2, mais la différence diminua lentement. Cette diminution ne fut pas régulière. Il y eut chaque jour une légère augmentation de la différence de potentiel, suivie d'une nouvelle diminution vers le soir. C'est ainsi que certain jour cette différence fut le matin de 0,065 volt; s'éleva dans courant de la journée jusque 0,072 et fut trouvée le lendemain matin de nouveau de 0,062 volt [1]).

Je fis passer dans mes expériences, par les électrodes 1 et 2, un courant de force électromotrice oscillant entre 0,4 et 1,8 volt. Le temps pendant lequel ce courant passait fut de 15 minutes ou 24 heures. Les résultats furent à peu près négatifs, en ce sens que je ne pus constater avec certitude une variation de la différence de potentiel comme conséquence du courant entre 1 et 2. Il serait donc assez inutile de rapporter ici séparément toutes les expériences; quelques,-unes me donnèrent une légère modification de la différence de potentiel entre 3 et 2 dans le sens attendu; mais dans d'autres la variation eut lieu en sens contraire. Toujours cependant les variations se trouvèrent comprises dans les limites de la variation naturelle diurne. Elles furent au maximum de 0,01 volt. Root au contraire observa des variations de 0,07 volt. Dans aucune des expériences je ne pus observer, la première demi-heure après la fermeture, une modification quelconque de la différence de potentiel entre 3 et 2. Pour donner cependant quelques indications au sujet de la valeur de la variation, je rapporterai les résultats de quelques expériences. Comme l'électrode 3 était dès le début positive par rapport à 2, il faut que suivant les idées de Helmholtz la différence de potentiel entre 3 et 2 s'accroisse quand de l'hydrogène se développe à l'électrode 2.

I. La force électromotrice du courant est entre 1 et 2 de 0,8 volt. De l'oxygène se développe à l'électrode 2. Au

---

[1]) Je m'aperçus plus tard que la lumière influe sur le phénomène.

moment où l'on ferme le circuit entre 1 et 2, la différence de potentiel entre 3 et 2 est de 0,0560 volt. Au bout de quinze minutes on interrompt le courant, alors qu'il n'y a pas encore de modification perceptible. Peu à peu j'observe une léger accroissement; au bout de 6 heures la différence de potentiel est encore de 0,0622 volt; mais elle diminue plus tard et se trouve être encore au bout de 18 heures de 0,0538 volt.

II. La force électromotrice est de 0,8 volt. De l'hydrogène prend naissance à l'électrode 2. Le courant passe pendant quinze minutes. Au temps 0 la différence de potentiel entre 3 et 2 est de 0,0460 volt. Au bout de trois heures elle est de 0,0540; au bout de dix heures de 0,0570 volt; puis elle diminue de nouveau lentement.

III. La force électromotrice est de 1,8 volt. De l'hydrogène se développe à l'électrode 2. Le courant circule sans interruption. Au temps 0 la différence de potentiel entre 3 et 2 était de 0,0489 volt; au bout de trois heures elle est 0,0510; au bout de cinq heures 0,0525; mais au bout de neuf heures elle est redescendue à 0,0475 volt. Après 21 heures, au moment où le circuit est rompu entre 1 et 2, la différence de potentiel entre 3 et 2 s'était abaissée jusque 0,0460 volt. Dans la première demi-heure de l'expérience, l'électrode 2 avait été mise en contact avec le sol; cette communication fut plus tard supprimée.

Une expérience qui mérite une mention spéciale est celle dans laquelle la force électromotrice, fournie par deux piles de Grove, était de 3,5 volt. Les deux piles étaient séparées l'une de l'autre, l'électrode 2 en communication avec le sol. Pendant que cette électrode et l'électrode 3 étaient mises en rapport avec l'électromètre (le ménisque du mercure étant ramené au zéro par pression); pendant qu'un des pôles de la batterie était relié à 2, il y eut au moment où le deuxième pôle fut relié à 1 une déviation considérable à l'électromètre: le ménisque du mercure disparut complètement du champ du microscope.

La même chose eut lieu, mais à un bien moindre degré, avec une seule pile de Grove. Mais quand une résistance considérable (200 ohm) fut intercalée entre le pôle de la batterie et l'électrode 2, ces phénomènes diminuèrent considérablement d'intensité. Je ne puis les expliquer qu'en admettant qu'au moment où l'on relie le pôle à l'électrode 1, l'apport considérable d'électricité fait varier subitement le potentiel de 2, au lieu qu'il reste égal à zéro. Il doit donc en résulter un mouvement d'électricité dans le liquide interposé entre 2 et 3, et par suite un phénomène de polarisation sur 2, à la face tournée vers 3. L'interposition d'une résistance fait que le mouvement de l'électricité n'est pas si rapide; et 2 peut donc rester sensiblement à zéro.

J'ai ensuite fait dégager de l'hydrogène à l'électrode 2 au moyen des deux piles de Grove. Le courant était si intense que le dégagement de gaz était nettement visible; mais quand le courant eût déjà passé une heure la différence de potentiel entre 3 et 2 n'était pas encore sensiblement modifiée.

La communication de 2 avec le sol fut alors interrompue. L'application de petits morceaux de bois contre l'électrode 1 et le pôle de l'électromètre relié à 3 permit de diminuer l'isolation des deux électrodes. Il fut dès lors suffisant de toucher légèrement les deux morceaux de bois du doigt pour voir se modifier rapidement la différence de potentiel entre 3 et 2.

L'isolation incomplète peut donc provoquer un phénomène qui ferait croire à une diffusion de l'hydrogène à travers les électrodes. C'est ce que montre encore une autre observation faite à l'aide d'un autre appareil, dans lequel la partie précédemment fabriquée en caoutchouc était ici de verre. La paroi interne de ce canal de communication de verre était difficile à rendre bien sèche, et l'on peut donc admettre qu'il y a eu conduction le long de cette paroi. L'électrode intermédiaire avait une épaisseur non plus de 0,02 mais de 0,1 mm., et l'observation fut faite avec une force électromotrice de 1,8 volt.

Au temps 0 la différence de potentiel entre 3 et 2 était de 0,060 volt. Quand le courant eût passé pendant une heure elle se montra encore de 0,098 volt. Le courant fut alors interrompu, mais l'accroissement persista. Au bout de deux heures la différence de potentiel était de 0,140 volt. Les électrodes 1 et 2 furent alors reliées entre elles et la différence de potentiel entre 3 et 2 diminua. Elle était, au bout de 20 heures, d'environ 0,102 volt.

Je crois avoir démontré de la manière la plus évidente, par les expériences qui précédent, que l'hydrogène ou bien ne pénètre pas dans les électrodes de platine, ou bien n'y pénètre qu'avec une lenteur extrême, si lentement qu'on ne peut rendre cette pénétration sensible par la méthode ici décrite.

Si nous demandons maintenant comment Root a pu arriver à un résultat contraire, il me semble qu'on peut faire les hypothèses suivantes:

1° Il a pu y avoir des pores dans la cire fixant l'électrode au tube. Helmholtz dit, il est vrai, qu'il y a été pris garde; mais ma propre expérience m'a appris qu'il est très-difficile d'appliquer la cire de telle manière que la fermeture soit parfaite. Même en y mettant le plus grand soin, je m'aperçus cependant dans la suite de l'existence d'un petit canal, que l'œil ne pouvait absolument pas découvrir. Je fis cette constatation en faisant le vide dans l'intérieur du tube; et Root n'a pu profiter de la même occasion puisqu'il enlevait l'air des deux côtés de ce tube. Or s'il y a un petit trou dans la cire de part et d'autre de la plaque, les phénomènes s'expliquent aisément.

2° Il se peut qu'il y ait eu dans la plaque de platine une petite ouverture microscopique. Il me paraît en effet insuffisant de démontrer l'absence d'ouverture dans un petit morceau détaché de la plaque [1]). J'ai moi-même découvert un petit

[1]) Ce qu'a fait Root.

trou dans une des plaques commandées en vue de mes expériences chez Geissler; et cela malgré la recommandation expresse que les plaques devaient être intactes. J'en constatai la présence en projetant sur la plaque un faisceau puissant de lumière électrique et l'examinant par derrière, l'œil très-près de la plaque. Le reste de celle-ci était absolument intact.

3°. Le plus probable est, me semble-t'il, que l'isolation des électrodes 3 et 1 n'a pas été assez bonne (la batterie sans le moindre doute n'était pas isolée); et cela a dû avoir lieu s'il ne s'est pas glissé une erreur ou une faute d'impression dans le travail de Helmholtz. Il commence en effet par dire [1]), en parlant de la mesure des différences de potentiel par des différences de pression à l'aide de l'électromètre capillaire: „Positive Druckdifferenz zeigt im folgenden ein positiveren Potential in der Platte *B* (celle que je nomme 2) als in der Platte *C* (3) an." Plus tard [2]), en décrivant une expérience dans laquelle de l'hydrogène se dégage à l'électrode 2, il dit: „So war z. B. in einer Versuchsreihe unmittelbar vor dem Schluss des Stromes durch *A* (1) und *B*, die Druckdifferenz zwischen *B* und *C* —0,6 gewesen. Nach einer Durchströmung von 5 Minuten Dauer, wobei die Platte *C* electrisch isoliert blieb, war die Druckdifferenz + 5,2, stieg dann bei isolirten Platten im Laufe der nächsten drei Stunden auf 17,1 [3]) und war 18 Stunden später wieder —3." Ils résulterait donc de ceci que *B* commence par devenir de plus en plus *positif* relativement à *C*; c'est-à-dire que *B* prendrait de plus en plus une polarisation *par l'oxygène*, tandis que de l'autre côté il y a cependant dégagement *d'hydrogène*. Cela ne pourrait s'expliquer que parce que l'électrode *C* (3) n'a pas été suffisamment isolée et que de l'électricité s'écoulait vers la terre de *B* en passant par *C*.

---

[1]) l. c. page 836.

[2]) page 837.

[3]) Cette modification est d'environ 0,07 volt. Jamais elle n'a été dans mes expériences supérieure à 0,01 volt.

4°. Il est encore possible que des phénomènes tels que nous en avons trouvés dans l'expérience avec la batterie de 2 piles de Grove ont agi dans les expériences de Root. Cela se peut d'autant mieux que l'électrode 2 était isolée et que le potentiel que pourrait prendre cette électrode dépendait de circonstances accidentelles.

§ 12. Résumons encore une fois les résultats obtenus et examinons s'il y a moyen de les mettre d'accord avec l'hypothèse jusqu'ici en vigueur au sujet de la cause de la polarisation. Voici ce que les expériences nous ont appris:

1°. La polarisation cathodique atteint rapidement un maximum, souvent après 1 seconde environ, puis décroît, rapidement d'abord, plus lentement dans la suite.

2°. Le maximum de la polarisation cathodique dépend de la nature de la solution électrolytique.

3°. Quand on ferme le circuit au moment où la force électromotrice n'est pas encore capable de produire une décomposition appréciable, le courant de polarisation est provoqué par un phénomène de diffusion.

Pour arriver aux formules, j'ai supposé qu'il s'agissait ici de la diffusion de l'hydrogène vers l'intérieur de l'électrode; mais je vais démontrer à l'instant qu'il ne doit pas en être absolument ainsi.

4°. La nature du métal de l'électrode n'a pas d'influence prépondérante sur les modifications successives du courant de polarisation.

5°. L'hydrogène ne pénètre pas en quantité appréciable dans le platine.

La question qui se pose maintenant est de savoir si les précédents résultats s'expliquent en admettant que la couche formée à la surface des électrodes par les produits de décomposition (hydrogène et oxygène) est la source de la force électromotrice de polarisation. D'autre part, la diminution de la polarisation cathodique est-elle, comme le veut M. Fromme, le résultat de la diffusion de l'hydrogène vers l'intérieur de

l'électrode? Je crois devoir répondre négativement. Car sinon il nous faudrait admettre qu'au bout d'une seconde environ après la fermeture du courant la quantité d'hydrogène qui disparaît par diffusion est plus grande que celle qui prend naissance au passage du courant; et le résultat cité ci-dessus en 5, s'il n'est pas en désaccord avec ceci, montre au moins que cela n'a pas lieu. N'est-il pas évident d'ailleurs que dans l'expérience avec les électrodes d'argent le courant devrait diminuer bien plus rapidement d'intensité que dans les expériences correspondantes avec le platine? L'hydrogène en effet ne pénètre certainement pas dans l'argent. Mais ce qui plaide le plus fort en défaveur de l'hypothèse, c'est ce qui a été dit plus haut en 2. Le fait que le maximum de la polarisation cathodique est indépendant de la nature de la solution électrolytique ne saurait, à mon avis, s'accorder avec l'hypothèse que ce maximum résulte d'une disparition de l'hydrogène vers l'intérieur de l'électrode. C'est dans ce cas l'inverse qui devrait avoir lieu.

Cette dernière considération nous conduit naturellement à examiner si la théorie de M Warburg peut nous être plus utile. Comme je l'ai déjà brièvement relevé, cette théorie revient en somme à admettre que le métal de l'électrode passe en solution, ce qui met en jeu des forces électromotrices nouvelles. Pendant le passage du courant, le métal se dépose en partie au pôle négatif, tandis qu'il s'en dissout à l'autre pôle. Il faut donc que les différences de potentiel entre le liquide et l'électrode se modifient, puisque la solution du métal de l'électrode change constamment de concentration. Peut-on expliquer de cette manière les phases successives parcourues par la polarisation cathodique? Si nous admettons que la dissolution du platine au pôle positif et sa précipitation à l'autre pôle suivent la loi de Faraday, c'est-à-dire que les quantités en jeu sont égales de part et d'autre, l'explication du maximum de polarisation cathodique n'est pas encore donnée. La polarisation devrait augmenter aux deux pôles

d'une manière continue. Seulement il y a moyen de sortir d'embarras. Admettons que le dépôt au pôle négatif soit plus rapide que la dissolution à l'autre pôle. La polarisation cathodique dépassera alors au début celle de l'anode. Mais la diminution de concentration de la solution de platine est plus rapide au pôle négatif qu'au pôle positif, et la diffusion de cette solution vers ce premier pôle sera plus rapide que celle partant du dernier. Nous voyons donc, sans tomber dans des considérations mathématiques, que la concentration peut augmenter de nouveau plus tard au pôle négatif, tandis qu'il en est toujours ainsi à l'autre pôle.

Mais si nous mettons en rapport les deux électrodes, une certaine quantité d'électricité passe par le liquide en sens opposé. C'est donc à l'électrode positive de tout à l'heure que du métal se dépose et inversement. Si donc nous admettons de nouveau que la précipitation se fait plus rapidement que la dissolution, nous devrons également attendre que les deux électrodes ont pris maintenant la polarisation cathodique. C'est à-dire que par rapport à une troisième électrode indifférente plongée dans le liquide, elles sont devenues plus négatives qu'elles ne l'étaient avant le début des expériences. En effet, une certaine quantité de métal se dissout maintenant à la cathode primitive, mais cela n'ira pas si rapidement que l'électrode puisse devenir subitement positive, et acquière relativement à l'électrode indifférente un potentiel plus élevé qu'elle n'avait avant l'expérience. Le pôle positif au contraire, où du métal se dépose brusquement, peut devenir négatif.

Mais cela ne s'accorde pas avec les résultats de l'expérience. Quand on dépolarise, les deux électrodes deviennent très-fortement et très-rapidement positives. Il faudrait donc qu'à la cathode primitive il y ait rapidement dissolution d'une grande quantité de métal, mais cela est difficile à mettre d'accord avec ce que nous sommes forcés d'admettre au sujet de la rapidité de la dissolution.

Je me suis donc trouvé conduit à une hypothèse quelque peu différente.

Admettons qu'une couche d'hydrogène (ou d'ions chargés d'électricité positive) soit la cause de la polarisation cathodique, et de même une couche d'oxygène (ou d'ions négativement chargés) celle de la polarisation à l'anode. Ces couches subissent des modifications; mais ce n'est pas tant parce que les gaz diffusent vers l'intérieur des électrodes. Ce qui les provoque, c'est:

1° la combinaison avec les gaz dissous dans le liquide (l'oxygène). C'est donc la théorie ordinaire de la convection.

2° la dissolution des produits de décomposition par le liquide ambiant;

3° le fait que le métal se dissout lui-aussi dans le liquide. Seulement il n'en résulte pas, comme le veut M. Warburg, une force électromotrice de quelque importance. La couche d'hydrogène déposée sur l'électrode réduit, dans la couche extrême voisine de l'électrode, le métal dissous et le précipite. Il en résulte une perte d'hydrogène; c'est-à-dire qu'une portion de cet élément ne peut plus provoquer de polarisation. A l'anode il y a dissolution de nouvelles portions de métal, d'où une nouvelle perte d'oxygène. Ces couches sont alors remplacées par des couches de l'intérieur du liquide.

Cette hypothèse peut expliquer, je crois, les phénomènes observés, savoir:

1° Les variations de la polarisation. La polarisation cathodique commence par augmenter très-rapidement, à mesure qu'une plus grande quantité d'hydrogène se dépose à la surface. L'action réductrice peut diminuer l'épaisseur de cette couche. Si nous admettons de plus que l'action oxydante n'a pas lieu au pôle positif avec la même vitesse que l'action réductrice à la cathode, on se trouve en mesure d'expliquer les deux espèces de polarisation. Et il faut bien qu'il en soit ainsi, quand nous réfléchissons que la solution est déjà plus ou moins saturée de métal. La couche d'hydrogène

est donc finalement fortement réduite; celle d'oxygène a considérablement augmenté. Si maintenant nous mettons en rapport les deux électrodes, comme le pôle positif est devenu à présent négatif, l'hydrogène qui s'y trouve est enlevé par l'oxygène. Mais il y a alors un excès d'oxygène; la cathode primitive se chargera donc d'oxygène, et deviendra donc plus positive qu'elle n'était avant l'expérience. Mais cet oxygène disparaît lui-même peu à peu, parce qu'il se dépense en oxydations et se dissout en partie dans le liquide.

Les quelques différences caractéristiques que nous avons trouvées entre les solutions de KOH et H_2SO_4 s'expliquent mieux dans cette hypothèse que dans celles de la diffusion de l'hydrogène dans la masse de l'électrode. Il en est ainsi des différences dans la valeur du maximum et dans l'intervalle au bout duquel celui-ci se trouve atteint. Il y a en effet un nouvel élément qui entre en jeu: l'oxydation et la réduction du métal de l'électrode dans les solutions de H_2SO_4 ou de KOH; ce dont on ne peut, que je sache, rien dire avec certitude.

2°. Les variations du courant polarisant. Nous avons déjà vu que ces variations s'expliquent dans l'hypothèse que le courant est entretenu par la diffusion de l'hydrogène vers l'intérieur de l'électrode. Cette hypothèse, nous l'avons abandonnée à présent. Mais il ne s'ensuit pas que toutes les conclusions au sujet des phases successives du courant de polarisation soient caduques. En effet, nous sommes partis des équations (8) et (9). Or l'équation (8) reste encore valable maintenant, pourvu que nous entendions par ϱ la différence entre la concentration primitive de la solution du métal de l'électrode et celle qui se trouve momentanément exister. L'équation (9) reste absolument la même, ϱ seul ayant changé de signification. Quant à x, c'est actuellement la coordonnée calculée depuis la surface de l'électrode vers l'intérieur du liquide.

Les conditions dans lesquelles il faut résoudre (9) sont donc:

$$t = 0 \quad \varrho = \varrho_0 \,; \quad x = 0 \quad \varrho = \psi(t).$$

On s'aperçoit sans peine que cela revient au même. En effet, si l'on admettait jadis que les gaz sont enlevés par diffusion, ils le sont à présent par des substances que la diffusion apporte. Au point de vue mathématique il ne peut y avoir là de différence; les variations de l'expression $i\sqrt{t}$ doivent être identiquement les mêmes.

Les recherches ici rapportées ont été faites au laboratoire de physique de l'Université d'Utrecht. Je ne puis négliger de présenter ici à Monsieur le professeur V. A. Julius, directeur du laboratoire, mes remercîments sincères pour l'appui qu'il m'a prêté dans le cours de ce travail.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

SUR LES BANDELETTES DES OMBELLIFÈRES

(CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA PAROI CELLULAIRE),

PAR

C. VAN WISSELINGH.

Introduction.

Des recherches comparatives sur la lamelle de liège et la cuticule [1]) m'ont conduit à ce résultat que la subérification et la cuticularisation ne peuvent être considérées comme des processus identiques, malgré qu'il y ait d'importants points de ressemblance à signaler. Outre le tissu subéreux et l'épiderme, il y a encore beaucoup d'autres tissus dont les parois se rapprochent plus ou moins de la lamelle subéreuse ou de la cuticule, et que l'on a décrits comme subérifiés ou cuticularisés. Tels sont par exemple le péricycle et l'endoderme. On peut généralement constater, dans les cellules ou les espaces intercellulaires renfermant une essence ou quelque autre produit de secrétion, la présence d'une lamelle ou d'un revêtement analogue, en apparence du moins, à la lamelle de subérine et la cuticule. Il n'y a pas moyen pour le moment de dire avec certitude si dans tous les cas que nous venons de signaler les parois cellulaires doivent être en effet considérées comme renfermant de la subérine ou de la cutine. Il se pourrait d'ailleurs que les propriétés de quelques-unes d'entre elles s'écartent tellement de celles des parois réellement subérifiées

---

[1]) Sur la cuticularisation et la cutine. *Arch. Néerl.* T. XXVIII, p. 373.

et cuticularisées, que les dénominations en question deviendraient inexactes. Il y a quelques années, pour décider si une paroi cellulaire quelconque renfermait ou non de la subérine ou de la cutine, on ne se servait que des trois réactions indiquées par von Höhnel [1]): la réaction à la potasse, celle de l'acide cérinique, et celle à l'acide chromique. Dans beaucoup de cas la conclusion ne s'appuyait que sur l'une ou l'autre de ces trois réactions; tandis que l'on ne tenait encore aucun compte des différences entre la subérine et la cutine. Je me suis donc proposé de soumettre à un examen approfondi les parois considérées à tort ou à raison comme subérifiées ou cuticularisées. J'espérais augmenter ainsi la somme de nos connaissances à ce sujet, et trancher la question de savoir jusqu'à quel point l'on était fondé à considérer les parois en question comme réellement subérifiées ou cuticularisées. Seulement je n'ai pas abordé le sujet dans son ensemble. J'ai cru utile, vu son grand développement, de le traiter et le publier par divisions. L'une de ces divisions est à présent achevée. Elle comprend une étude du revêtement des bandelettes dans les fruits des Ombellifères et un examen des parois des cellules épithéliales avoisinantes. Mon attention a été attirée sur ce sujet par M. Arthur Meyer, qui eut l'obligeance de m'envoyer un tiré-à-part de son travail: Ueber die Entstehung der Scheidewände in dem sekretführenden, plasmafreien Intercellularraume der Vittae der Umbelliferen [2]). A l'exemple de cet auteur, j'entends par bandelettes (vittae) les canaux intercellulaires que renferme le péricarpe des Ombellifères. Ces canaux se terminent en cul-de-sac de part et d'autre et renferment surtout une huile essentielle comme produit de sécrétion.

Mes recherches m'ont conduit à ce résultat que le revêtement des bandelettes ne doit pas à une substance unique ses

---

[1]) Über den Kork und verkorkte Gewebe überhaupt. *Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. v. Wissensch.*, LXXVI. Bd., p. 522.

[2]) Tiré-à-part du *Bot. Zeit.* 1889, N°. 21—23.

propriétés particulières, mais que de même que dans la paroi subérifiée et cuticularisée, il s'agit d'un mélange. Or, ici ce mélange présente avec la subérine et la cutine trop peu de points de rapport pour être identifiée à l'une de ces substances. Je propose de l'appeler *vittine*, du nom latin *vittae* des bandelettes.

Avant de procéder à l'examen de mes recherches propres, où j'aurai également à rapporter des résultats purement anatomiques, je relèverai succinctement ce qui nous est connu jusqu'à présent du revêtement des canaux et des parois des cellules épithéliales avoisinantes.

Aperçu historique.

Le revêtement des bandelettes a été étudié en dernier lieu par M. Arthur Meyer [1]). Il a examiné à ce point de vue une quantité de fruits d'Ombellifères, en portant spécialement son attention sur les caractères chimiques. Aussi ses résultats ont-ils été les plus importants pour mes recherches personnelles. Avant M. Arthur Meyer, quelques autres auteurs s'étaient déjà occupés du revêtement, entre autres Trécul [2]), qui découvrit les cloisons transversales qui divisent les cavités. Berg les observa également [3]); et il les représente dans ses figures de fruits officinaux. M. Arthur Meyer considère les cloisons transversales comme une portion du revêtement. Je vais donner d'abord un résumé succinct des observations de cet auteur.

Dans toutes les bandelettes bien développées, M. Arthur Meyer trouva à l'état adulte un revêtement particulier, solidement adhérent à la paroi cellulaire comme une cuticule et recouvrant complètement l'épithélium, de manière à former un tube fermé, renfermant le produit de sécrétion. Ce tube

---

[1]) *l.c.*

[2]) Des vaisseaux dans les Ombellifères. *Ann. d. Sciences naturelles*, Sér. V, T. 5, 1866.

[3]) Anat. Atlas 1865.

présente dans la plupart des cas sur la section transversale une forme elliptique. Il se termine généralement en pointe à ses extrémités, mais présente d'autre part, souvent sur une grande étendue, une largeur très-uniforme. Des cloisons transversales le divisent d'ordinaire en chambres. Ces cloisons ne font défaut que dans quelques cas isolés, comme chez le *Coriandrum sativum* L.

Le revêtement pariétal se compose suivant M. A. Meyer d'une membrane brune, qui peut renfermer des bulles. Il est d'épaisseur différente chez diverses plantes. Les cloisons transversales sont des membranes brunes et lisses, rarement très-finement granuleuses, qui s'épaississent sur les bords et y présentent des cavités grandes et petites. La substance de ces membranes est suivant M. Arthur Meyer un peu plus dense à la face supérieure et inférieure. Leur épaisseur diffère suivant les espèces; on en trouve de très-épaisses chez le *Sium latifolium* L.

Quant à la nature chimique du revêtement et des cloisons transversales, l'auteur rapporte ce qui suit. Les deux produits sont insolubles dans les acides sulfurique et chromique, même après une action de plusieurs jours; l'acide acétique glacial, la potasse aqueuse et alcoolique, l'alcool, le chloroforme et l'essence de térébenthine ne les dissolvent pas même à l'ébullition. Le traitement successif par la potasse en solution alcoolique et l'acide sulfurique ne les modifie en aucune manière. L'ébullition dans un mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique fit disparaître la couleur brune; mais le réactif n'exerça que très-lentement son action oxydante. Le revêtement et les cloisons conservèrent leur aspect homogène et ne se réduisirent jamais en gouttelettes. Je ferai remarquer que d'après M. A. Meyer le revêtement des bandelettes ainsi que leurs cloisons ne présentent qu'une des trois réactions recommandées par von Höhnel pour les membranes subérifiées et cuticularisées. Au point de vue de la résistance à l'acide chromique il semble y avoir une certaine ressemblance

avec la lamelle de subérine et la cuticule. Cependant il n'y eut pas avec la potasse bouillante production de sphères et de masses jaunes; et la caléfaction dans le chlorate de potassium additionné d'acide nitrique ne produisit pas de gouttes d'acide cérinique.

D'après M. A. Meyer, le revêtement et les cloisons transversales des bandelettes semblent être constitués chez les diverses Ombellifères soit par une combinaison chimique particulière, soit par un mélange offrant partout les mêmes propriétés. Je crois que l'auteur se représente ce composé ou ce mélange comme identique ou allié aux substances qui produisent la subérification et la cuticularisation de la paroi cellulaire. Mais il n'établit aucune différence entre ces deux phénomènes, et ne s'est donc pas posé la question s'il s'agit dans le cas présent d'une subérification ou d'une cuticularisation du revêtement des bandelettes.

Chez diverses plantes M. A. Meyer trouva dans les canaux, au lieu de cloisons normalement développées, des masses irrégulières, souvent creusées de cavités et formées de la même substance que le revêtement. Il faut, d'après lui, considérer ces bandelettes comme des formes de transition entre celles qui sont divisées en chambres et les cavités non-divisées. Les bandelettes rudimentaires surtout étaient souvent remplies entièrement ou en partie d'une masse solide brune ou jaune, que les réactifs attaquaient tout aussi difficilement que le revêtement des bandelettes normalement développées, et qui se composait probablement de la même substance.

Il y a certains points du travail de M. A. Meyer sur lesquels je dois encore appeler l'attention, parce qu'ils intéressent également mes propres recherches. Je mentionnerai d'abord le contenu cellulaire de l'épithélium des bandelettes. L'auteur observa chez le *Coriandrum sativum* entre autres que ce contenu se composait d'une masse granuleuse brune, qui se dissolvait lentement dans l'acide chromique. Assez souvent toutes les cellules épithéliales étaient remplies d'une pareille

substance, et il incline donc à lui accorder une certaine signification biologique.

Un deuxième point concerne les canaux intercellulaires des fruits de l'*Astrantia major* L. et l'*Eryngium maritimum* L. Ceux-ci ne possèdent aucun revêtement, mais immédiatement autour de l'épithélium il y a deux ou trois couches de cellules, dont les parois se colorent en brun par le chlorure de zinc iodé et en jaune par l'acide sulfurique concentré, sans qu'il y ait en même temps gonflement ou dissolution. M. A. Meyer considère ces cellules comme subéreuses, mais place à la suite du mot liège un point d'interrogation.

L'auteur rapporte des faits intéressants au sujet de l'origine des cloisons transversales. Celles-ci résultent d'un liquide aqueux. Dans des bandelettes non encore arrivées à leur plein développement, l'huile essentielle est divisée par des lamelles de ce liquide en gouttelettes, de même que le font, dans les canaux adultes, les cloisons transversales. Je n'en emprunterai pas d'avantage au travail de l'auteur pour ce qui con-concerne l'origine de ces cloisons. Le but principal de mes recherches réside en effet dans la constitution chimique et non dans le développement du revêtement des cavités. On voit qu'on ne saurait encore en dire grand' chose. S'agit-il dans les bandelettes du fruit des Ombellifères d'une subérification ou d'une cuticularisation de la paroi cellulaire? Ou bien le processus est-il nouveau? C'est ce qui reste encore jusqu'à présent sans réponse.

Recherches personnelles.

Afin d'acquérir une idée nette de la constitution chimique de la substance qui revêt l'épithélium des bandelettes, j'ai soumis à l'examen microchimique une dizaine de fruits d'Ombellifères. J'ai fait usage à cet effet des mêmes réactifs et des mêmes méthodes qui m'avaient antérieurement servi dans l'étude de la lamelle subéreuse et de la cuticule. Les plantes dont les fruits furent soumis à l'examen sont les suivantes:

Foeniculum capillaceum Gil., *Oenanthe Phellandrium* Lam., *Cuminum Cyminum* L., *Angelica sylvestris* L., *Pimpinella Anisum* L., *Coriandrum sativum* L., *Sium latifolium* L., *Scandix Balansae* Bth., *Heracleum villosum* Fisch., et *Astrantia major* L. Je ne m'étendrai pas ici sur les réactifs et les méthodes en question. Il en a été fait une mention détaillée dans mes notes sur la lamelle subéreuse et la cuticule, publiées dans les *Archives Néerlandaises* [1]). L'huile essentielle fut extraite des coupes ou des fruits à étudier au moyen d'alcool. MM. les professeurs N. W. P. Rauwenhoff et J. W. Moll eurent la gracieuseté de me fournir les matériaux nécessaires à mes recherches.

Avant de communiquer les résultats qui me semblent avoir de l'importance au point de vue chimique, je me propose d'examiner en détail ce qui concerne la structure anatomique des bandelettes. Je n'ai étudié que dix plantes; mais j'ai cependant acquis la conviction que bien des faits anatomiques intéressants ont échappé à l'observation. Je commencerai par donner la description des bandelettes telles que je les ai rencontrées chez les cinq plantes mentionnées en premier lieu, et où elles présentent un revêtement bien développé ainsi que des cloisons transversales normalement formées (voir Pl. VI, fig. 1 et 2). Les canaux se rencontrent dans le péricarpe entre les faisceaux vasculaires. Chez les quatre premières plantes il y en a un entre chaque paire de faisceaux; chez le *Pimpinella Anisum* il y en a plusieurs. Comme l'a fait observer M. A. Meyer, ce sont des cavités fermées à leurs deux extrémités et divisées en chambres successives par des cloisons transversales. Le revêtement interne recouvre complètement l'épithélium comme la cuticule recouvre la surface externe de la plante. Il se présente comme une lamelle mince colorée en brun, d'épaisseur uniforme, où l'on rencontre parfois de

---

[1]) Sur la paroi des cellules subéreuses. *Arch. Néerl.* T. XXII. Sur la lamelle subéreuse et la subérine. *Arch. Néerl.* T. XXVI. Sur la cuticularisation et la cutine. *Arch. Néerl.* T. XXVIII.

très-petites bulles. Les cloisons transversales sont au centre d'épaisseur uniforme, notablement épaissies sur les bords et renferment à ce niveau des bulles grandes et petites (Pl. VI, fig. 2, *bl*). Ces bulles sont remplies, comme les grandes cavités, d'huile essentielle, ce qu'on démontre à l'aide de teinture d'orcanette. D'après M. A. Meyer les cloisons transversales sont formées de la même substance ou du même mélange que le revêtement. Mais en réalité les cloisons n'ont pas une constitution aussi simple que se le représente l'auteur. Il faut y distinguer deux parties constituantes, qui en général diffèrent considérablement l'une de l'autre au point de vue chimique, savoir le revêtement brun des deux surfaces de la cloison, lequel est analogue au revêtement de l'épithélium, et la partie moyenne, de coloration un peu moins foncée et parfois très-épaisse. J'ai pu le plus souvent faire disparaître par voie chimique cette portion interne, et conserver le revêtement seul (Pl. VI, fig. 10). J'ai parfois aussi pu détacher le revêtement de la partie moyenne, et rendre ainsi parfaitement distincts les deux éléments de la cloison. Il n'y a que l'*Oenanthe Phellandrium* chez lequel je ne pus réussir à isoler le revêtement. Je constatai parfois dans le revêtement des cloisons transversales l'existence de légers plis; je les ai vus à plusieurs reprises chez le *Foeniculum* p. ex. Le revêtement des cloisons est en continuité avec celui de l'épithélium. Chaque cavité distincte est tapissée d'une couche ininterrompue; même les bulles comprises dans la cloison ont leur revêtement propre, que l'on peut détacher plus ou moins à l'aide des réactifs (Pl. VI, fig. 10 *bl*). Il n'y a donc pas, à mon avis, un revêtement uniforme sur l'épithélium de la bandelette tout-entière, comme le veut M. Meyer, mais chaque chambre de la cavité possède son revêtement propre.

Il me parut, en examinant les bandelettes adultes, que les cloisons transversales devaient déjà être présentes avant que le revêtement ne fut développé. L'examen d'états jeunes confirma cette idée. Je trouvai chez le *Foeniculum*, de même que

M. A. Meyer, des bandelettes jeunes, encore complètement intactes, remplies de deux espèces de contenus liquides: de l'huile essentielle et un liquide aqueux divisant l'huile en une série de gouttes, absolument comme le font à l'état adulte les cloisons transversales. C'est aux dépens de ce liquide aqueux que les cloisons prennent naissance, d'après M. A. Meyer. Je constatai que celles-ci se développent d'abord vers le sommet du fruit. Il en est de même du revêtement qui recouvre très-rapidement les jeunes cloisons, en commençant par leur face supérieure. Comme je le supposais, le développement des cloisons transversales précède donc l'apparition du revêtement. Mais les deux phénomènes se suivent très-rapidement.

Quoique j'aie à parler plus tard des constituants chimiques du revêtement et des cloisons, je ferai déjà remarquer ici que ni l'un ni les autres ne renferment de la cellulose.

Les parois cellulaires de l'épithélium, qui sont recouvertes par le revêtement des cavités, sont au point de vue anatomique presqu'aussi importantes que ce revêtement lui-même et les cloisons transversales. Ces parois renferment en quantité plus ou moins grande une matière brunâtre, très-analogue par ses propriétés chimiques à la substance qui constitue le revêtement, et que je crois donc pouvoir nommer également vittine. Je ferai remarquer que M. A. Meyer ne fait pas mention de cette substance comme présente dans les membranes cellulaires de l'épithélium. Celles de ces parois qui ne sont pas adjacentes au revêtement ne m'ont pas présenté de vittine; tout ce que je pus remarquer, c'est que ces parois se distinguent parfois de celles des cellules avoisinantes par une coloration jaune pâle et une plus grande résistance à l'égard de certains réactifs. Quant à la manière dont la vittine se rencontre dans la membrane, il y a ici une grande variété. Chez le *Foeniculum* et chez l'*Oenanthe*, une partie déterminée de la paroi cellulaire épithéliale est privée de cellulose, et se compose en majorité de vittine (voir Pl. VI, fig. 1 et 2 *vw*); chez les *Cuminum*,

Angelica et *Pimpinella* l'on trouve de la vittine dans la paroi qui renferme également de la cellulose. Le cas réalisé chez les deux premières plantes nous fait songer à la lamelle de subérine, qui se compose exclusivement de cette substance et ne renferme pas de cellulose; le second cas rappelle les couches cuticularisées sous la cuticule. Chez les *Foeniculum* et *Oenanthe* la portion de la membrane qui renferme de la vittine, et que je nommerai pour la brièveté paroi de vittine, est enclavée de toutes parts dans des portions de membrane renfermant de la cellulose, de telle sorte qu'il n'y a pas contact avec le revêtement de vittine, et qu'il n'y en a pas davantage avec le contenu cellulaire. Il est remarquable que l'on ne trouve de paroi de vittine que d'un seul côté des cellules épithéliales. Il n'est pas rare de rencontrer des portions de paroi mieux développées d'un côté que de l'autre. Ce qui ne se rencontre au contraire que fort peu, c'est que la membrane fait défaut en un endroit déterminé, comme dans le cas de la paroi de vittine. Cette dernière diffère à ce point de vue d'avec la lamelle subéreuse, qui est très-souvent d'épaisseur inégale, mais n'offre jamais de développement unilatéral Chez le *Foeniculum*, la paroi de vittine présente une épaisseur assez considérable et montre après traitement par les réactifs une division en couches. Celles-ci sont devenues visibles après traitement par l'acide chromique étendu, et surtout évidentes après chauffage préalable dans la glycérine jusque 250° ou 300° (voir Pl. VI, fig. 8 *vw*). Chez le *Cuminum*, l'*Angelica* et le *Pimpinella* la vittine se rencontre dans le voisinage du revêtement dans la paroi cellulosique. Chez la première de ces trois plantes ce sont de petites sphères ou des granules, et en assez grand nombre. Les deux dernières me les montrèrent en petite quantité, et je dois observer que je n'ai pas toujours réussi à en démontrer la présence. Quand nous faisons disparaître les parois de vittine des membranes de l'épithélium, chez le *Foeniculum* (fig. 6) et l'*Oenanthe*, ces parois laissent un fin réseau, qui montre les réactions de la cellulose avec

le chlorure de zinc iodé et l'iode additioné d'acide sulfurique.

Des bandelettes sans cloisons transversales sont plus rares que des bandelettes divisées en chambres. M. A. Meyer a donné une description détaillée des premières chez le *Coriandrum sativum*. Un examen plus détaillé des bandelettes chez cette plante me montra en effet qu'ils méritaient une étude spéciale. Les fruits me montrèrent quatre bandelettes bien développées, non divisées en chambres, mais tapissées d'un revêtement relativement épais, plus épais que dans n'importe quel autre cas que j'ai pu examiner. Ce revêtement possède une couleur brune; parfois on y rencontre de petites bulles. De même que dans les autres cas, il se compose surtout de vittine et ne renferme pas de cellulose. On y distingue une structure stratifiée. Après traitement par l'acide chromique dilué je pus observer cette structure; mais plus nettement encore après caléfaction préalable dans une solution à 10% d'hydroxyde de potassium dans la glycérine. Le revêtement se montra composé de trois couches, dont la moyenne était la plus épaisse, tandis que les deux autres étaient d'épaisseur égale et d'ailleurs très-faible (Pl. VII, fig. 13 *b*). Pendant l'action de l'acide chromique, qui commence par gonfler le revêtement et finit par le dissoudre complètement, celui-ci se plisse, et les diverses couches se séparent les unes des autres. La couche moyenne se dissout un peu plus vite que les deux autres. Je n'ai pu dans aucun autre cas démontrer la présence d'une division en couches. La cuticule ne paraît pas avoir fourni non plus d'exemple d'une telle structure. J'ai soumis celle-ci chez une foule de plantes à l'action de divers réactifs, sans jamais y observer de stratification. Je considère donc la présence de celle-ci dans le revêtement des bandelettes du *Coriandrum* comme un fait important. Il en résulte qu'il peut se former une membrane privée de cellulose et divisée en couches non-seulement à la face interne d'une paroi cellulosique, comme cela a lieu dans le phellogène, mais encore que ce développement peut avoir lieu à la face externe, sans être

donc en contact avec le contenu cellulaire, comme dans le premier cas.

De même que chez le *Cuminum*, chez le *Coriandrum* aussi la membrane cellulosique qui touche au revêtement renferme de la vittine en quantité assez considérable, sous forme d'une substance brunâtre. Ce sont de nombreux granules ou de petites sphères, dans le voisinage du revêtement. M. A. Meyer n'en fait pas mention, comme il ne parle pas d'ailleurs de la présence de vittine dans les parois de l'épithélium, chez d'autres plantes. Chez le *Coriandrum* et dans quelques autres cas il trouve les cellules épithéliales remplies d'un contenu brunâtre, phénomène auquel il veut attribuer une signification biologique. Quant au contenu brun des cellules épithéliales en général, je ne l'ai pas remarqué lors de l'étude de la paroi cellulaire; mais je suis persuadé que M. A. Meyer n'a pas réussi chez le *Coriandrum* à distinguer le contenu de la membrane. La vittine qui se rencontre dans le voisinage du revêtement sous forme d'une substance granuleuse, a été décrite par cet observateur comme étant le contenu cellulaire. Voici comment on peut montrer qu'il s'agit non du contenu, mais en réalité d'une partie constituante de la membrane. Nous dissolvons partiellement la substance granuleuse au moyen d'acide chromique dilué (Pl. VII, fig. 13 *v*) et nous y ajoutons de l'iode ainsi que de l'acide sulfurique peu dilué. La paroi cellulaire de l'épithélium se colore alors en bleu et se gonfle. Il est en ce moment facile d'y distinguer des restes de vittine sous forme de granules colorés en jaune. J'ai pu montrer par le même procédé que chez le *Cuminum Cyminum* la paroi de l'épithélium renferme de la vittine sous forme d'une substance granuleuse.

Chez certaines plantes, savoir le *Sium latifolium*, l'*Heracleum villosum* et le *Scandix Balansae* je trouvai les bandelettes remplies complètement ou en partie d'une substance solide jaune ou brunâtre, présentant à un examen plus détaillé une grande ressemblance avec la vittine. Je ne rencontrai pas

chez les trois plantes en question de cloisons normalement développées. Chez le *Sium latifolium* (Pl. VII fig. 15), les bandelettes, de diamètre restreint, sont remplies de cette substance sur des longueurs plus ou moins considérables. Il semble parfois qu'il s'est développé une épaisse cloison transversale, notamment quand une portion restreinte de la cavité est occupée par le produit en question. Celui-ci renferme en général des cavités et des bulles de dimension diverse. Les larges bandelettes de l'*Heracleum villosum* et les canaux de diamètre restreint chez le *Scandix Balansae* sont entièrement remplis de cette substance. Je ne réussis pas à constater chez ces deux plantes la présence d'un revêtement; j'y arrivai au contraire chez le *Sium latifolium*, où l'on peut détacher l'un de l'autre le revêtement et le contenu solide au moyen d'acide chromique dilué. Il y a d'ailleurs entre les deux produits une certaine différence dans la manière dont ils se comportent à l'égard des réactifs. Tous les canaux présentent chez la dernière espèce un revêtement mince unique, qui s'étend à la surface de l'épithélium tout entier; mais il n'y a pas comme chez le *Foeniculum* p. ex. un revêtement propre à chaque cavité particulière. M. A. Meyer rapporte que les bandelettes du *Sium latifolium* renferment d'épaisses cloisons transversales. Je ferai remarquer que chez cette plante le contenu solide peut bien en effet prendre l'apparence d'une cloison, mais que l'on ne peut en réalité parler de cloisons dans le sens propre du mot. Chez le *Sium latifolium* les soidisant cloisons transversales sont situées dans l'espace limité par le revêtement, ce qui n'est pas le cas des cloisons normales.

M. A. Meyer trouva chez certaines plantes, dans l'intérieur des bandelettes, des masses irrégulières de substance de revêtement; chez d'autres les cavités renfermaient en totalité ou en partie une substance solide. Il considère dans le premier cas les bandelettes comme une forme de transition des cavités régulièrement divisées en chambres à celles qui ne le sont pas.

Le deuxième cas se rencontre surtout chez les plantes à bandelettes rudimentaires. Il faudra une étude plus approfondie pour savoir si les bouchons ont quelque rapport avec les cloisons normales ou bien s'il faut y voir un contenu solide.

Quant aux parois cellulaires de l'épithélium chez les trois plantes mentionnées ci-dessus, je ferai remarquer que chez l'*Heracleum* et le *Scandix* les parois qui limitent les bandelettes renferment une substance analogue à la vittine. Je ne pus démontrer chez le *Sium latifolium* l'existence d'une substance pareille dans les parois.

On rencontre dans les fruits de l'*Astrantia major* des canaux intercellulaires, renfermant suivant M. A. Meyer un produit de sécrétion aromatique, mais très-différents des bandelettes jusqu'ici décrites par leur position et leur structure anatomique. Chacun des akènes renferme cinq canaux, situés dans le voisinage des faisceaux vasculaires et du côté externe de ces faisceaux (voir Pl. VII, fig. 16). Le revêtement ainsi que les cloisons transversales font défaut. L'épithélium se compose d'une couche de cellules à parois minces. Je n'ai pas trouvé trace d'une substance rappellant la vittine. Immédiatement autour de l'épithélium il y a une gaîne de petites cellules à parois colorées en jaune. Cette enveloppe est formée de deux, trois ou quatre couches cellulaires; M. A. Meyer est porté à en faire un tissu subéreux. Un examen plus attentif montre en effet que les parois de ces cellules ont beaucoup d'analogie avec des parois subérifiées. On y trouve deux parties constituantes, l'une correspondant à la lamelle moyenne de la paroi des cellules subéreuses, l'autre pouvant être comparée à la lamelle de subérine. La première se colore en rouge par la phloroglucine et l'acide chlorhydrique; elle donne après traitement à chaud par le chlorate de potassium et l'acide nitrique la coloration bleue bien connue en présence des réactifs de la cellulose. Elle renferme donc ce composé en même temps que de la lignine. La lamelle interne se montra renfermer une substance ressemblant à de la subérine. On n'y trouve

pas de cellulose, ce qui fait encore songer à la lamelle subéreuse. Elle est d'épaisseur uniforme, tandis que la partie correspondante de la membrane subéreuse est ordinairement plus épaissie sur une de ses faces. Les parois examinées ne renferment pas de troisième partie constituante, correspondant à la lamelle cellulosique du tissu subéreux.

Il semble d'après M. A. Meyer que les canaux intercellulaires décrits ci-dessus chez l'*Astrantia* ne sont pas exclusivement particuliers au fruit. L'auteur ne les range donc pas au nombre des bandelettes proprement-dites. Mais il résulte de mes recherches propres qu'ils y appartiennent bien en réalité. Les canaux sont compris dans toute leur étendue, avec la gaîne ressemblant à du liège, dans l'épaisseur du péricarpe. C'est ce qui est parfaitement clair quand, après avoir prudemment enlevé l'épiderme et la graine, nous chauffons le péricarpe avec du chlorate de potasse et de l'acide nitrique. Nous observerons de plus à cette occasion que les gaînes se terminent en pointe, très-fine de part et d'autre, et que leurs extrémités respectives sont situées très-près les unes des autres, sans cependant se toucher.

L'*Eryngium maritimum* présente, suivant M. Arthur Meyer, trois canaux dans chaque akène, qui ressemblent complètement aux canaux du fruit de l'*Astrantia major*. Je n'ai pas eu l'occasion d'examiner l'*Eryngium maritimum*, mais j'ai étudié les canaux chez une autre espèce: l'*Eryngium pandanifolium* Chmss. Outre d'étroits canaux remplis d'une matière brunâtre solide, je trouvai dans chaque akène, dans l'épaisseur du péricarpe, trois autres canaux, renfermant un produit de sécrétion liquide et enveloppés d'un tissu analogue à celui de l'*Astrantia major*. Je ferai remarquer que chez l'*Eryngium pandanifolium* les canaux sont divisés en chambres. Mais cette division s'est faite d'une toute autre manière que chez les bandelettes ordinaires. En certains endroits le tissu analogue à du liège s'étrangle de manière que les canaux en sont bouchés.

J'ai parlé dans les pages précédentes des détails anatomiques des bandelettes. J'examinerai à présent les propriétés chimiques de la vittine, la substance que nous rencontrons dans le revêtement, les cloisons transversales et les parois de l'épithélium. Nous pourrons alors décider si nous avons affaire à un processus de subérification, de cuticularisation ou à un autre processus encore. Je commencerai par rapporter de quelle manière se comporte la substance en question à l'égard des trois réactifs de la subérine que nous connaissons, savoir le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique, la potasse en lessive concentrée et l'acide chromique. Pour ce qui concerne l'action du chlorate de potasse et de l'acide nitrique, M. A. Meyer dit ce qui suit. „Salpetersäure und Kaliumchlorat bleichen den Beleg beim kochen, oxydiren ihn aber nur sehr langsam; dabei büsst er nie sein homogenes Aussehen ein und schmilzt niemals zu Tropfen zusammen." Le revêtement ne donne donc pas d'après cet auteur la réaction de l'acide cérinique, ce qui constituerait une différence importante d'avec la subérine et la cutine. Chez tous les fruits d'Ombellifères que j'ai examinés, j'ai étudié avec soin l'action, sur le revêtement des bandelettes, du mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique, et je suis arrivé à un résultat entièrement opposé à celui de M. Arthur Meyer. J'ai vu dans tous les cas, en chauffant avec ce mélange, le revêtement se réduire en une ou plusieurs gouttes, après que la couleur brune eût commencé par disparaître (voir Pl. VI, fig. 3 et 11, Pl. VII, fig. 12). Les gouttes se montrèrent toujours complètement solubles dans la potasse diluée, absolument comme celles qui prennent naissance dans le tissu subéreux et la cuticule. La vittine renfermée dans la paroi cellulaire de l'épithélium se comporte de la même manière que celle du revêtement; je l'ai vue régulièrement se fondre en gouttelettes solubles dans la potasse diluée (Pl. VI, fig. 3, 4 et 11, Pl. VII, fig. 12). Les cloisons transversales des bandelettes montrent un phénomène différent.

Ici la partie moyenne se dissout peu-à-peu complètement dans le mélange chaud de chlorate de potassium et d'acide nitrique Il n'y a pas formation de sphères ou de gouttes. Le revêtement des deux faces de la cloison cesse donc d'être tenu ensemble; et les bulles que renferme la cloison deviennent ainsi plus ou moins libres. Il n'y a que l'*Oenanthe Phellandrium* où je n'ai pu observer ce phénomène; les cloisons s'y réduisent en gouttelettes, sans que j'aie pu enlever la portion moyenne.

Le traitement par le chlorate de potassium et l'acide nitrique met au jour chez les différentes espèces de bandelettes examinées nombre de détails. Les uns tiennent à des différences de nature anatomique; d'autres doivent être rapportés probablement à des différences de composition chimique. Plus le revêtement est mince, et plus grand est le nombre des sphères qui prennent naissance dans la réaction de l'acide cérinique. Chez le *Foeniculum* (Pl. VI, fig. 3) et l'*Angelica* (Pl. VI, fig. 11) p. ex., il se forme plusieurs gouttes ou gouttelettes; tandis que le revêtement épais des bandelettes du *Coriandrum* (Pl. VII, fig. 12 *b*) se fond immédiatement en une seule sphère. Quant à la réaction de l'acide cérinique dans les parois des cellules épithéliales, je ferai observer ce qui suit. Chez le *Foeniculum* et l'*Oenanthe* la paroi de vittine donne naissance à une sphère assez grande, qui reste comprise entre les minces portions cellulosiques de la paroi cellulaire (Pl. VI, fig. 3 et 4). Si la vittine se trouve dans la paroi cellulosique, il se forme des sphérules nombreux, demeurant au début à côté les uns des autres, et ne se fusionnant en gouttelettes plus volumineuses qu'après que le mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique a décomposé plus profondément les autres parties constituantes de la paroi cellulaire. C'est sous cette forme que l'on observe la réaction de l'acide cérinique chez les *Coriandrum* (Pl. VII, fig. 12), *Cuminum, Angelica* (Pl. VI, fig. 11), *Pimpinella, Scandix* et *Heracleum*. Chez les deux premières de ces plantes, qui montrent

de grandes quantités de vittine dans la paroi cellulaire, sous forme de petites sphères ou de granules, la réaction est très-nette, tandis que les deux suivantes ne montrent qu'une réaction faible, ou même pas de réaction du tout. Le revêtement me montra généralement plus tardivement la fusion en sphérules que la vittine dans la paroi cellulaire (voir Pl. VI, fig. 3 et 4). L'*Oenanthe Phellandrium* présente le phénomène inverse.

On voit par ce qui précède que la vittine du revêtement des bandelettes et des parois cellulaires épithéliales se comporte envers le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique de la même manière que la subérine et la cutine. Mais à l'égard de la potasse en lessive concentrée, elle se comporte tout différemment. La lamelle de subérine ou la cuticule, chauffées dans cette lessive, subissent un processus de saponification. Il prend naissance des sphères et des masses jaunes, laissant des produits de saponification insolubles dans l'eau. Si nous traitons de la même manière le revêtement et les parois cellulaires renfermant de la vittine, nous n'observons pas de produits de saponification, et il ne semble pas y avoir de modification notable. Tout ce que je pus observer, c'est que la coloration brune était devenue plus foncée et que parfois il y avait eu un léger gonflement. Les cloisons transversales des bandelettes montrent dans la règle une dissolution lente de leur portion moyenne, sans qu'il y ait simultanément apparition de sphérules jaunes ou d'autres produits de saponification. Il n'y a que l'*Oenanthe Phellandrium* chez lequel je ne pus réussir à dissoudre cette portion moyenne des cloisons.

Quant à la manière de se comporter à l'égard de l'acide chromique, voici ce que je dois observer. Quand nous consultons à ce sujet le travail de M. Arthur Meyer, nous serions facilement tentés de croire que le revêtement se comporte à l'égard de ce réactif de la même manière que la lamelle de subérine et la cuticule. Mais il s'en faut que la

ressemblance soit si forte. Quand on fait agir l'acide chromique concentré sur les trois parois en question, on les voit résister énergiquement à cette action, tandis que toutes les autres parties constituantes de la membrane sont assez rapidement dissoutes. M. A. Meyer mentionne également le grand pouvoir de résistance du revêtement à l'égard de l'acide chromique, mais sans rapporter s'il s'est servi d'une solution concentrée ou diluée. Je pense qu'elle a été concentrée, car l'action d'un solution diluée provoque des phénomènes complètement différents. Une solution diluée exerce souvent sur le revêtement une action fortement dissolvante, précédée dans bien des cas par un fort gonflement. Si la dilution n'est pas trop forte, la dissolution est finalement complète. Des phénomènes analogues sont inconnus chez la lamelle de subérine et la cuticule. Le revêtement diffère donc, au point de vue de l'action de l'acide chromique, de ces deux membranes. Les parois de vittine du *Foeniculum* et de l'*Oenanthe* et la vittine que l'on rencontre chez d'autres plantes dans les parois épithéliales cellulosiques, se comportent en général envers l'acide chromique concentré ou dilué de la même manière que le revêtement. Les parties moyennes des cloisons transversales présentent une résistance plus grande à l'égard de l'acide chromique dilué, quoique, si la dilution n'est pas trop forte, la dissolution soit cependant complète. Elles se conduisent envers l'acide chromique concentré de la même manière que le revêtement.

Chez les diverses plantes par moi examinées l'action de l'acide chromique s'accompagne de quelques particularités, provoquées en partie par des détails anatomiques et tenant d'autre part à des différences de composition chimique de la paroi cellulaire. Je vais citer quelques-unes de ces particularités. Si par exemple nous faisons agir sur le *Foeniculum* (Pl. VI, fig. 5) de l'acide chromique concentré, il nous reste le revêtement et la paroi de vittine, après que le tissu environnant a été dissous. Au début ces deux portions de paroi

restent adhérentes; mais peu-à-peu l'acide chromique pénètre entre elles et dissout les minces parties cellulosiques interposées, ce qui fait qu'elles se détachent l'une de l'autre. Chez le *Coriandrum* (Pl. VII, fig. 14) le revêtement reste uni au début à la paroi épithéliale renfermant de la vittine; plus tard les deux portions de paroi se détachent l'une de l'autre. L'action ultérieure de l'acide chromique désagrège la paroi épithéliale et n'en laisse plus finalement que de la vittine sous forme de granules ou de sphérules isolés.

Si nous faisons agir pendant 24 heures, sur le revêtement, de l'acide chromique très-dilué, nous remarquons que chez le *Coriandrum* il y a eu dissolution complète. Dans d'autres cas le revêtement continue en général à recouvrir l'épithélium, mais il diminue néanmoins considérablement d'épaisseur (voir Pl. VI, fig. 6). La vittine renfermée dans la paroi cellulaire de l'épithélium se dissout ordinairement dans l'acide chromique très-dilué (fig. 6). Je ne pus cependant arriver au même résultat chez le *Cuminum.*

D'après ce que nous venons de dire de l'action des trois réactifs principaux de la subérine, il est clair qu'en présence du mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique la vittine du revêtement et de la paroi cellulaire épithéliale se comporte comme la subérine et la cutine; mais la vittine s'écarte de ces deux autres substances au point de vue de l'action de l'acide chromique dilué et de la potasse concentrée. La vittine semble donc différer davantage des deux autres substances que celles-ci ne diffèrent entre elles. Je ferai observer en outre que les portions moyennes des cloisons ne se rapprochent, au point de vue de l'action des réactifs, ni du revêtement ni de la lamelle subéreuse ni de la cuticule.

Dans la suite de mon étude des bandelettes, je me suis posé certaines questions spéciales. C'est ainsi que je me suis demandé si le revêtement et les cloisons cellulaires renferment de la cellulose, si la vittine renferme des produits fusibles et si l'on peut obtenir et mettre en évidence des

produits de saponification et des acides par voie microchimique. Dans l'espoir de résoudre ces diverses questions j'ai soumis les bandelettes à une étude de même nature que celle que j'ai faite à propos de la paroi des cellules subéreuses et de la cuticule. J'ai choisi à cet effet le fruit du *Foeniculum capillaceum*, parce qu'il m'a semblé de tous les fruits d'Ombellifères le plus propre à un pareil examen. Je donnerai ci-dessous les résultats auxquels je suis arrivé. J'admets, m'appuyant sur diverses expériences, que comme dans la lamelle de subérine et la cuticule, la cellulose fait défaut dans le revêtement, les parties moyennes des cloisons transversales et les parois de vittine des bandelettes. J'ai pu par divers procédés enlever complètement ces portions de paroi du tissu, sans que la cellulose eût pu subir des modifications quelque peu notables. Jamais il ne reste un résidu qui se colore en bleu par le chlorure de zinc iodé ou l'iode et l'acide sulfurique. Il y a moyen, par exemple, d'enlever complètement le revêtement au moyen d'acide chromique très-dilué, après traitement préalable par la potasse caustique (Pl. VI, fig. 9). On emploiera à cet effet une lessive à 10 % soit dans l'eau soit dans l'alcool, agissant à la température ordinaire ou à chaud On parvient également à obtenir une dissolution complète dans l'acide chromique très-dilué, quand on a chauffé d'abord dans de la glycérine à 300°. J'ai pu observer que dans ce dernier traitement, avant la dissolution, le revêtement se gonfle et subit des torsions multiples, ce qui le détache de la paroi épithéliale. Ce revêtement étant ainsi devenu nettement visible, j'ai vu nettement qu'il se dissout sans résidu. Quant à la paroi de vittine, on peut déjà complètement la dissoudre dans l'acide chromique très-dilué, sans traitement préalable par la potasse ou par la glycérine à chaud. Mais si elle a subi un de ces traitements préalables, la dissolution ne s'en opère que plus facilement. Les portions moyennes des cloisons peuvent être amenées à disparaître par divers procédés; par exemple en les traitant successivement par la potasse

alcoolique et l'acide chromique très-dilué; ou bien en les chauffant à 150° dans la potasse aqueuse ou encore à 200° dans *KOH* dissous dans la glycérine (Pl. VI, fig. 10). Je citerai encore la caléfaction à 300° dans la glycérine, le traitement par la glycérine à 225 ou 250° suivi de l'action de l'acide chromique très-dilué. De quelque manière qu'ait eu lieu la dissolution, jamais les cloisons ne laissent un résidu cellulosique quelconque.

Je me suis servi de la phloroglucine et de l'acide chlorhydrique pour examiner si le revêtement, les cloisons transversales et les parois de vittine peuvent subir la lignification. Je n'ai pas observé de coloration rouge; et je crois donc que ces portions de membrane ne renferment pas de lignine, ce qui les rapproche de la lamelle subéreuse et de la cuticule. Ce résultat n'est pas inattendu, car il est bien rare qu'une même portion de membrane présente simultanément la lignification et la subérification. Je ne pus observer davantage une réaction quelconque avec le sulfate d'aniline et l'acide sulfurique. Mais dans le cas actuel ce réactif n'est pas très-favorable, car les parois à examiner ont déjà une teinte jaune-brunâtre, et il serait bien facile de ne pas apercevoir une légère coloration jaune provoquée par le réactif.

Dans cette étude des bandelettes, j'ai cru devoir également m'occuper de la présence des substances pectiques [1]), d'autant plus que ces dernières se rencontrent surtout dans les espaces intercellulaires. Les parties moyennes des cloisons transversales prennent peu-à-peu une coloration bleue évidente sous

---

[1]) Voir pour la recherche des composés pectiques L. Mangin, Sur la présence des composés pectiques dans les végétaux, *Comptes rendus*, 1889, II Sem. T. CIX. Sur la substance intercellulaire, *Compt. rend.* 1890, I Sem. T. CX. Sur l'emploi du rouge de ruthénium en anatomie végétale, *Compt. rend.* 1893, I Sem. T. CXVI. E. Gilson. La cristallisation de la cellulose et la composition chimique de la membrane cellulaire, *La Cellule* T. IX, 2e fascicule.

l'action d'une solution de bleu de méthylène légèrement acidulée par l'acide acétique ; et une solution de rouge de ruthénium les colore en rouge. Un traitement prolongé par l'alcool peut faire disparaître de nouveau la teinte bleue, et je crois donc à l'existence dans les cloisons des composés pectiques, d'autant plus que ceux-ci sont abondamment représentés dans les parois de l'épithélium des bandelettes et les membranes cellulaires du fruit et de la graine. J'ai essayé d'extraire la vittine des coupes au moyen d'acide chromique dilué. Les portions moyennes des cloisons furent traitées par cette solution jusqu'à ce qu'elles fussent, après lavage à l'eau, absolument incolores. Elles ne tardèrent pas, dans cet état, à prendre dans une solution faiblement acide de bleu de méthylène une teinte bleu foncé, qui disparut de nouveau dans l'alcool. Après macération dans l'acide chlorhydrique très-dilué, il y eut dissolution complète dans la potasse très-diluée. Il ne me semble donc pas douteux que les portions moyennes des cloisons transversales renferment une quantité assez grande de matière pectique. Le revêtement et les parois de vittine me montrèrent également, après macération dans l'acide chromique, et avant la dissolution complète, une faible coloration en présence du bleu de méthylène. Ces parties constituantes de la membrane renferment donc probablement aussi une faible proportion de matière pectique.

Malgré l'application de diverses méthodes qui m'avaient fourni des résultats surprenants dans l'étude de la paroi des cellules subéreuses et de la cuticule, je n'ai pas réussi à découvrir ici des substances fusibles. L'action de la glycérine à 300° (Pl. VI, fig. 7) provoque un commencement de décomposition. Le revêtement et la paroi de vittine se colorent en brun-noirâtre. Les portions moyennes des cloisons disparaissent complètement. Ces phénomènes ne sont jamais accompagnés de fusion. Je ne pus découvrir de substances fondues ni vers 300°, ni vers 275, 250 et 225°. La macération dans la potasse aqueuse pendant un ou plusieurs jours et la calé-

faction dans la glycérine à 200, 250 et 300° ne condnisit pas davantage à la découverte de produits de fusion; et il en fut de même quand je chauffai jusque 200° dans une solution de potasse caustique dans la glycérine. (Pl. VI, fig. 10). Il semble donc y avoir, au point de vue de la présence de composés fusibles, une grande différence entre la vittine d'une part, la subérine et la cutine de l'autre. Ces deux dernières substances renferment des composés fusibles déjà à température relativement basse. La vittine au contraire ne renferme pas de produits fusibles, au moins au-dessous de 300°.

J'ai traité de diverses manières les bandelettes par des solutions de potasse caustique, en examinant avec une attention particulière si, de même que chez la lamelle subéreuse et la cuticule, il y a formation de produits de saponification insolubles. Je fis agir par exemple de la potasse aqueuse et de la potasse alcoolique à 10 % tantôt à la température ordinaire, tantôt à la température d'ébullition. J'employai encore une solution à 10 % d'hydroxyde de potassium dans la glycérinc à 200° (Pl. VI, fig. 10), la potasse aqueuse à 10 % vers 150°; je fis enfin agir cette dernière solution un long espace de temps à la température ordinaire et puis à 150°. De quelque manière que je m'y suis pris, jamais je n'ai pu observer de produits de saponification. Je ne pus en déceler davantage la présence quand je chauffai ensuite dans l'acide chlorhydrique dilué, car jamais je ne vis se former des acides sous forme de sphérules. La possibilité qu'il prenne naissance des produits de saponification solubles n'est pas cependant écartée.

La partie constituante principale du revêtement et des parois de vittine est une substance très-résistante à l'égard de l'hydroxyde de potassium, qui donne avec le chlorate de potasse et l'acide nitrique la réaction de l'acide cérinique, et qui se dissout dans l'acide chromique très-dilué Si l'on traite par des solutions de potasse caustique les portions de membrane nommées ci-dessus, il nous reste la substance que je viens de signaler, tandis que d'autres parties constituantes se

dissolvent. Sauf une augmentation d'intensité de la coloration brune, il n'y a pas eu apparence de modification ; mais nous pouvons conclure de l'action de l'acide chromique très-dilué qu'il y a eu en réalité une action dissolvante. Il est plus facile en effet de faire disparaître les parois de vittine ; et le revêtement se dissout également en totalité (Pl. VI, fig. 9). Traitées par le chlorate de potasse et l'acide nitrique, les deux portions de membrane donnent encore une réaction cérinique tout aussi intense que celle qui s'observe sans traitement préalable par la potasse. Après traitement par l'acide chromique très-dilué, le revêtement laisse un résidu soluble dans des solutions de potasse caustique et aussi dans le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique, sans donner naissance à des gouttes d'acide cérinique. Ce résidu renferme encore, outre de la matière pectique, une autre substance, comme on le déduit de la coloration jaune qu'il prend sous l'action des réactifs iodés. Comme nous l'avons déjà vu, les portions moyennes des cloisons peuvent être complètement enlevées par l'hydroxyde de potassium, quand ce réactif agit énergiquement. L'action est-elle moins intense, par exemple quand il s'agit d'une solution alcoolique bouillante à 10 %, les cloisons se modifient de manière à se dissoudre rapidement et en totalité dans l'acide chromique dilué. L'action dissolvante de la potasse caustique doit être rapportée en partie à la présence de matière pectique, qui se trouve richement représentée dans les portions moyennes des cloisons, en petite quantité dans le revêtement et les parois de vittine. Outre de la matière pectique, les parties moyennes des cloisons renferment encore une autre substance, que l'on peut dissoudre par la potasse et par un mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique. Seulement il n'y a pas de réaction de l'acide cérinique. Je crois donc pouvoir poser que les parties moyennes des cloisons renferment, outre de la matière pectique, une grande quantité d'une substance soluble dans la potasse caustique Cette même substance se trouve en petite quantité dans le revêtement. Celui-ci

ainsi que les parois de vittine renferment surtout une substance qui résiste à la potasse.

Les résultats précédents me conduisent donc à cette conclusion, que chez le *Foeniculum* deux substances jouent un rôle dans la formation de la vittine. C'est en premier lieu un corps très-résistant à l'égard de la potasse caustique, donnant avec le chlorate de potassium et l'acide nitrique la réaction de l'acide cérinique, et qui se dissout dans l'acide chromique dilué. On y trouve ensuite un corps soluble dans les lessives de potasse. Ces deux composés forment, unis à de la matière pectique, le revêtement, les cloisons transversales et les parois de vittine.

De même que chez le *Foeniculum*, le revêtement se montra également chez d'autres plantes ne pas renfermer de cellulose. C'est ce qui s'observe par exemple très-bien chez le *Coriandrum sativum*. Si nous chauffons le revêtement épais des bandelettes chez cette plante avec une solution de potasse à 10 % dans la glycérine, et que nous traitons ensuite par de l'acide chromique très-dilué, nous le voyons se gonfler, se tordre, se séparer en trois couches et finalement se dissoudre complètement (voir Pl. VII, fig. 13). Les cloisons transversales que je rencontrai chez d'autres plantes se montrèrent également privées de cellulose. Quant aux parois de l'épithelium, j'observerai ce qui suit. Chez l'*Oenanthe Phellandrium* les parois de vittine ne renferment pas de cellulose, de même que chez le *Foeniculum*. Dans d'autres cas on trouve dans la paroi épithéliale simultanément de la vittine et de la cellulose.

Examinons maintenant ce que nous montrent les autres plantes au point de vue de la présence des matières pectiques. Les couches moyennes des cloisons sont partout riches en ces matières. Dans la plupart des cas ces couches se colorent en bleu par une solution faiblement acide de bleu de méthylène sans traitement préalable; et en rouge par une solution de rouge de ruthénium. L'*Oenanthe Phellandrium* fait exception à cette règle. La coloration par le bleu de méthylène ne prend nais-

sance que si l'on a fait agir préalablement pendant quelque temps une solution diluée d'acide chromique. Le revêtement me montra également dans des cas favorables une coloration par le bleu de méthylène après macération dans l'acide chromique dilué. Cela eut lieu quand le revêtement se détacha pendant la macération du reste du tissu. Je l'observai encore chez le *Coriandrum*, où le revêtement est relativement épais et se gonfle de plus fortement dans l'acide chromique dilué. Je pus toujours faire disparaître la coloration bleue en traitant par l'alcool.

La vittine rencontrée dans les bandelettes des diverses plantes examinées ressemble beaucoup, à ce qu'il me semble, à celle du *Foeniculum*. La ressemblance est déjà évidente quand on se rappelle l'action des trois réactifs principaux de la subérine. Les deux catégories de composés que nous trouvons chez le *Foeniculum* se rencontrent également chez d'autres plantes. Le corps qui résiste à la potasse se rencontre dans le revêtement et dans les parois cellulaires de l'épithélium, tandis que le produit soluble dans la potasse caustique se rencontre surtout dans les couches moyennes des cloisons transversales. Après traitement à chaud par une lessive de potasse concentrée ou par la potasse à 10 % dans la glycérine, la vittine du revêtement et des parois cellulaires épithéliales laisse, comme chez le *Foeniculum*, un résidu brun, qui chauffé avec du chlorate de potasse et de l'acide nitrique, donne naissance à des sphères solubles dans la potasse diluée. Ce même résidu se dissout intégralement dans l'acide chromique dilué.

De même que chez le *Foeniculum*, le revêtement laissa, dans la plupart des cas, après une macération de 24 heures dans l'acide chromique dilué, un résidu qui put être dissous dans la potasse. Je fis usage à cet effet de la solution dans la glycérine déjà maintes fois citée. Le résidu se montra également soluble dans le mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique. Outre de la matière pectique, il renfermait encore une substance soluble dans la potasse caustique, qui prit au

contact des réactifs iodés une coloration jaune. Les portions moyennes des cloisons transversales sont analogues, au point de vue de leur manière de se comporter envers les réactifs et par leur constitution chimique, à celles du *Foeniculum*. Seul l'*Oenanthe* fait exception. J'ai déjà signalé à plusieurs reprises la manière exceptionnelle dont les cloisons chez cette plante se comportent envers différents réactifs, et je me contente de dire que je n'ai pu par aucun procédé faire disparaître les portions moyennes des cloisons.

Ayant ainsi terminé tout ce qui a rapport à la vittine, je dirai quelques mots de la substance brun-jaunâtre que nous trouvons parfois dans les bandelettes (Pl. VII, fig. 15). Cette substance offre certains points de rapport avec la vittine. Chauffée avec le mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique, elle se transforme en une masse liquide, que l'on peut extraire des coupes, quand on les traite par la potasse aqueuse diluée. Je ne pus réussir à faire passer la substance solide en solution par l'acide chromique concentré et dilué. La potasse aqueuse concentrée et la potasse à 10 % dans la glycérine me donnèrent également un résultat négatif, quand j'y chauffai les coupes sur le porte-objets. Soumise après ce traitement à l'action de l'acide chromique dilué la substance brune entra complètement en solution.

J'ai déjà signalé que dans les fruits de l'*Astrantia major* les grands espaces intercellulaires qui avoisinent les faisceaux vasculaires sont entourés d'un tissu semblable à du liége (Pl. VII, fig. 16 *o*). J'ai décrit à la même occasion la structure anatomique de la paroi cellulaire. Je vais maintenant rapporter quelques détails intéressant la composition chimique. Chauffée dans un mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique, la partie interne de la paroi donne la réaction de l'acide cérinique; il se forme des sphères solubles dans la potasse diluée (Pl. VII, fig. 17). On ne peut la dissoudre dans l'acide chromique concentré et dilué (Pl. VII, fig. 18). Chauffée sur le porte-objet avec la potasse alcoolique à 10 % ou la potasse

à 10 % dans la glycérine, elle se dissout complètement. On ne peut la dissoudre complètement, quand on chauffe avec la potasse aqueuse à 10 %. Après caléfaction dans la potasse aqueuse concentrée, la partie interne de la paroi a pris un aspect granuleux. Si nous chauffons ensuite avec de l'acide chlorhydrique dilué, il se forme des sphères indiquant la présence d'un acide, lequel a été mis en liberté par l'acide chlorhydrique aux dépens des produits de saponification formés sous l'action de la potasse. L'acide mis en liberté n'est pas de l'acide phellonique. Chauffée à 300° dans la glycérine, la partie interne de la paroi subit une décomposition; il n'y a pas de traces de fusion visibles.

Il résulte de ce qui précède que le produit rencontré chez l'*Astrantia* et ressemblant à de la subérine présente peu d'analogie avec la vittine. La manière dont il se comporte à l'égard du chlorate de potassium additionné d'acide nitrique l'en rapproche davantage, mais il reste de nombreuses différences. Il ressemble le mieux à la subérine. Il se comporte en général comme ce corps à l'égard des réactifs cités; l'absence d'acide phellonique crée d'autre part un point de différence important.

J'ai fait, dans les recherches ici décrites, un fréquent usage de certains réactifs, afin de contrôler quelques-uns des résultats obtenus. C'étaient le chlorate de potassium additionné d'acide nitrique, l'iode dissous dans l'iodure de potassium, l'iodure de potassium iodé en présence d'acide sulfurique, enfin le chlorure de zinc iodé J'ai employé surtout ces divers réactifs dans le but de déceler des restes de vittine difficilement perceptibles. Le premier de ces réactifs peut faire apparaître une faible réaction cérinique; les trois derniers donnent lieu à une coloration jaune. Les deux derniers réactifs ainsi que le rouge Congo servent également à rechercher la cellulose. Afin de ne pas prolonger ce travail plus qu'il ne me semblait nécessaire, j'ai négligé la description des expériences de contrôle.

Résumé des résultats.

La substance que j'ai rencontrée dans le revêtement des bandelettes des fruits d'Ombellifères, et qui se trouve également dans la paroi des cellules épithéliales environnantes, se comporte, contrairement aux idées de M. A. Meyer, comme la subérine et la cutine, quand on la chauffe avec le mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique. Elle donne lieu à des sphères qui se dissolvent facilement dans la potasse diluée. A d'autres points de vue cette substance s'écarte tellement de la subérine et de la cutine qu'on ne peut l'identifier ni à l'une ni à l'autre. C'est pour ce qui concerne l'action de l'acide chromique et surtout celle de la potasse qu'il y a d'importantes divergences. La caléfaction dans la glycérine à 300° n'est pas accompagnée des modifications considérables que nous rencontrons chez la subérine et chez la cutine. Je n'ai pu démontrer la présence de substances fusibles, qui se trouvent régulièrement chez ces deux composés. Ainsi encore le traitement par des solutions de potasse ne m'a pas donné de produits de saponification insolubles; et je n'ai pu par l'acide chlorhydrique mettre en liberté des acides, comme dans les membranes subérifiées et cuticularisées. L'acide phellonique qui caractérise si bien la lamelle subéreuse n'a pas été rencontré; j'ai trouvé au contraire comme constituant caractéristique une substance très-résistante à l'égard de la potasse, qui ne se rencontre ni dans la lamelle subéreuse ni dans la cuticule et les couches cuticularisées. La substance qui se trouve renfermée dans les parois des bandelettes doit être considérée, de même que la subérine et la cutine, comme un mélange de divers corps. Je lui ai donné le nom de vittine.

La vittine renferme deux espèces de constituants. D'abord une substance donnant avec le chlorate de potassium additionné d'acide nitrique la réaction de l'acide cérinique. Elle résiste à l'action de la potasse et se dissout dans l'acide chromique dilué. On trouve ensuite comme constituant de la vittine un

corps soluble dans la potasse qui ne donne pas la réaction cérinique avec le chlorate de potassium et l'acide nitrique. La première de ces deux substances se rencontre dans le revêtement et la paroi cellulaire de l'épithélium. La substance soluble dans la potasse se rencontre surtout dans les parties moyennes des cloisons transversales. Ces parties moyennes se comportent d'ordinaire tout autrement que le revêtement envers différents réactifs. Les modifications offertes par la vittine chez différentes plantes sont d'importance secondaire.

Au point de vue de son état dans la paroi cellulaire végétale, la vittine présente une grande variété. On la rencontre non mélangée de cellulose; on la trouve également dans la membrane cellulosique, mais toujours plus ou moins mélangée de matière pectique. Dans le revêtement et les cloisons transversales, c'est à l'extérieur de la membrane cellulosique qu'on la rencontre. Le revêtement recouvre l'épithélium des bandelettes de la même manière que la cuticule recouvre la plante. Chez le *Foeniculum capillaceum* et l'*Oenanthe Phellandrium* la vittine se rencontre dans une portion déterminée de la paroi cellulaire épithéliale, qui de même que la lamelle subéreuse ne renferme pas de cellulose, et que j'ai nommée paroi de vittine. Chez la première de ces deux plantes la paroi de vittine présente une structure stratifiée. Dans d'autres cas nous rencontrons à côté l'une de l'autre de la cellulose et de la vittine dans la paroi cellulaire de l'épithélium. Il en est de même dans les couches cuticularisées de la cellulose et de la cutine. Chez les *Coriandrum sativum* et *Cuminum Cyminum* la vittine se rencontre dans la paroi cellulaire sous forme d'une substance granuleuse. M. Meyer l'a décrite chez la première de ces deux plantes comme le contenu cellulaire. De la matière pectique se rencontre en quantité relativement considérable dans les portions moyennes des cloisons; le revêtement et la paroi de vittine n'en renferment que de faibles quantités.

Dans le cas où les bandelettes sont divisées en chambres, le revêtement se prolonge sur les cloisons transversales. Les

diverses chambres, même les bulles que renferment les cloisons, possèdent alors chacune leur revêtement propre. Chaque bandelette n'est donc pas tapissée sur toute sa longueur d'un revêtement unique, comme il faudrait le conclure de la description donnée par M. A. Meyer. Nous pouvons distinguer dans les cloisons trois couches: deux revêtements, appartenant chacun à une des divisions de la cavité, et une partie moyenne séparant les deux revêtements. Dans un seul cas, savoir chez le *Coriandium sativum*, je parvins à séparer le revêtement en trois couches.

La substance solide qui dans quelques cas se rencontre dans les bandelettes présente des points de rapport avec la vittine. Parfois d'épaisses cloisons transversales paraissent diviser les cavités, alors qu'un examen plus minutieux montre qu'il s'agit en réalité de bouchons de cette substance solide.

Chez l'*Astrantia major* les bandelettes s'écartent beaucoup de celles précédemment décrites; le revêtement et les cloisons transversales font défaut, tandis que l'épithélium ne renferme pas non plus de vittine dans ses parois cellulaires. Cet épithélium est enveloppé d'un tissu semblable à du liège, dont les parois cellulaires sont formées de deux portions: une partie cellulosique lignifiée, qu'il faut considérer comme la lamelle moyenne, et une membrane interne privée de cellulose, que l'on peut comparer à la lamelle subéreuse. La substance dont se compose cette dernière portion de membrane se comporte plus ou moins comme de la subérine à l'égard des divers réactifs. Quoiqu'elle ne renferme pas d'acide phellonique, du moins en quantité appréciable, elle se rapproche davantage de la subérine que de la cutine, et elle s'écarte notablement de la vittine. L'*Eryngium pandanifolium* présente également des bandelettes pourvues d'une enveloppe ressemblant à du liège. Elles se distinguent des précédentes parce qu'elles sont articulées ou divisées en chambres. En divers endroits l'enveloppe s'étrangle et ferme les canaux.

Explication des Figures.

Toutes les figures ont éte dessinées à un grossissement de 440 fois. La signification des lettres est la suivante: *b* revêtement, *vw* paroi de vittine, *m* partie moyenne d'une cloison transversale, *bl* bulles, *c* sphères d'acide cérinique, *v* vittine, *i* contenu, *o* enveloppe, *e* épithélium, *vb* faisceau vasculaire.

PLANCHE VI.

Foeniculum capillaceum Gil.

Fig. 1. Coupe transversale d'une bandelette.
" 2. Coupe longitudinale d'une bandelette.
" 3. Epithélium après caléfaction avec le chlorate de potassium et l'acide nitrique.
" 4. Epithélium chauffé moins longtemps avec le même mélange que dans le cas de la fig. 3.
" 5. Epithélium après traitement par l'acide chromique concentré.
" 6. Epithélium après traitement par l'acide chromique dilué et addition d'iode et d'acide sulfurique.
" 7. Epithélium après caléfaction dans la glycérine à 300°.
" 8. Epithélium traité de la même manière, puis soumis à l'action de l'acide chromique dilué, finalement à celle de l'iode dissous dans l'iodure de potassium.
" 9. Epithélium après caléfaction à 150° dans la potasse aqueuse à 10°/₀ et traitement par l'acide chromique dilué.
" 10. Coupe longitudinale d'une bandelette chauffée à 200° dans une solution de potasse caustique à 10°/₀ dans la glycérine.

Angelica sylvestris L.

" 11. Coupe transversale d'une bandelette après caléfaction dans le chlorate de potassium et l'acide nitrique.

PLANCHE VII.

Coriandium sativum L.

" 12. Coupe transversale d'une bandelette après caléfaction dans le chlorate de potassium et l'acide nitrique
" 13. Epithélium chauffé dans une solution à 10°/₀ de potasse caustique dans la glycérine, et traité par l'acide chromique dilué.
" 14. Epithélium après traitement par l'acide chromique concentré.

Sium latifolium L.

Fig. 15. Coupe longitudinale d'une bandelette.

Astrantia major L.

" 16. Coupe transversale d'une bandelette.

" 17. Enveloppe d'une bandelette après caléfaction avec le chlorate de potassium et l'acide nitrique.

" 18. Enveloppe après traitement par l'acide chromique concentré.

LE SPIRILLUM DESULFURICANS, AGENT DE LA RÉDUCTION DES SULFATES,

PAR

M. W. BEYERINCK.

1. Aperçu général.

La formation d'acide sulfhydrique et de sulfures sous l'action de la vie est un phénomène naturel très-répandu, et qui mérite l'intérêt non-seulement à un point de vue purement scientifique, mais encore au point de vue de la géologie et de l'hygiène. La biologie s'intéresse particulièrement à l'existence d'une flore et d'une faune assez riche, formées d'individus spécialement adaptés à l'acide sulfhydrique, et auxquelles appartiennent des infusoires, des flagellés et des bactéries, probablement même plusieurs algues vertes ou autrement pigmentées [1]). La signification géologique de ces phénomènes devient immédiatement évidente quand on se rappelle que la vase de lacs entiers et même celle de certaines mers est chargée de sulfure de fer. Le fond de la Mer noire, par exemple, est recouvert, à ce qu'on rapporte, d'une couche épaisse de boue renfermant du sulfure de fer; et l'eau de cette mer contient de l'acide sulfhydrique jusqu'à un niveau assez élevé. On a constaté à 2125 m. de profondeur jusque 6,5 cm^3 d'hydrogène sulfuré au litre [2]). La plus grande partie de cette combinaison

[1]) La faune et la flore adaptées à l'acide sulfhydrique sont à proprement parler limitées à l'eau saumâtre et à la mer. Nos eaux douces n'en renferment que relativement peu de représentants (voir Warming, Danmarks Kyster-Bakterier. Copenhague 1876).

[2]) *Nature* Vol. XLVIII, 1893, p. 323.

provient de la réduction de sulfates; peut-être une petite proportion est-elle originaire des albuminoïdes renfermant du soufre.

C'est sans doute Braconnot qui le premier a signalé la présence de sulfure de fer dans la vase noire des égouts et dans le sous-sol de la ville de Nancy. Il croyait à un certain rapport entre ce phénomène et la propagation du choléra [1]). On sait généralement depuis que ce corps est répandu partout sur les côtes argileuses, alternativement à sec et submergées, ainsi que dans la boue des marécages, des étangs et des fleuves. Il est probable qu'on admettra universellement son origine de nature biologique, quoique les ouvrages où cette opinion se trouve exprimée soient rares. Au même ordre de faits se rapporte cette circonstance remarquable, qu'au moins dans la province de la Hollande méridionale, les eaux provenant des couches profondes du sol sont complètement privées d'acide sulfurique. Dans la Gueldre elles n'en renferment que fort peu ou pas du tout. On doit donc se demander si ce phénomène provient également d'une réduction, par l'action de bactéries, des sulfates, entraînés dans le sous-sol par l'infiltration des eaux superficielles. S'il en est réellement ainsi, voici ce qui se passe dans les diverses couches du sol: 1° dans le voisinage de la surface, partout du moins où l'oxygène fera complètement défaut (le ferment sulfhydrique étant, comme nous le verrons, absolument anaérobie), il se formera de l'hydrogène sulfuré aux dépens du groupe SO_4 des sulfates; 2° il y aura, au même endroit, ou bien un peu plus haut ou plus bas, formation de sulfure ferreux aux dépens de composés soit ferreux soit ferriques. Dans le cas des sels ferriques il y a dépôt de soufre non-combiné; 3° le sulfure de fer se décomposera par l'acide carbonique avec production d'acide sulfhydrique; 4° le sulfure ferreux ou l'acide sulfhydrique s'oxyderont, dans le voisinage de la surface, avec production de sulfates ou de soufre; 5° il se

---

[1]) Examen de la boue noire provenant des égouts. *Ann. de Chimie et de Physique*, T. L, 1832, p. 213.

formera éventuellement de l'acide sulfhydrique ou de l'acide sulfurique aux dépens de soufre libre qui aura pu prendre naissance. Les composés susceptibles de filtrer dans les couches plus profondes sont du carbonate de calcium et du carbonate ferreux; les combinaisons sulfurées ne sauront pénétrer bien profondément au-dessous du niveau qu'occupent les organismes réduisant les sulfates, si le sol en renferme. Le soufre semble, dans le cours de ces transformations, avoir une tendance à se diriger vers la surface du sol; la raison en est probablement que le courant de diffusion de l'acide sulfhydrique et des autres sulfures est forcé par l'oxydation elle-même à se diriger vers l'oxygène libre, c'est-à-dire vers le milieu exempt d'acide sulfhydrique. La diffusion en profondeur est empêchée par la production de sulfure de fer. L'acide carbonique au contraire donne naissance en profondeur à des sels solubles capables de pénétrer plus avant dans le sol.

Il faut d'après cette théorie que dans les eaux profondes des sols où le ferment sulfhydrique ne peut exister, par exemple à cause de la présence d'oxygène ou parce que les aliments organiques font complètement défaut, il y ait de l'acide sulfurique.

Quant à la forme sous laquelle le sulfure de fer se présente dans les endroits cités ci-dessus, c'est ou bien le sulfure ferreux insoluble (*Fe S*), ou bien son hydrate. L'hydrosulfure peut se rencontrer à l'état insoluble, ou bien à l'état soluble, avec une coloration noir-verdâtre. M. Gautier [1]) rapporte que dans les marais il se forme également de la pyrite ($Fe\ S_2$), le sulfure ferreux ordinaire ou le carbonate ferreux s'oxydant en présence d'acide sulfhydrique libre [2]). Peut-être

[1]) *Comptes-rendus*. 1893. No. 26, p. 1494: „Aussi rencontre-t'on le protosulfure de fer et la pyrite dans la vase des marais, dans les terrains provenant d'anciens dépôts riches en débris animaux ou végétaux et jusque dans le sous-sol des grandes villes.

[2]) Les dépots de pyrite dans les houillères se sont formés peut-être d'une manière analogue, et peuvent être dus simplement à notre ferment sulfhydrique.

cette réaction doit-elle être rangée comme sixième processus au nombre des étapes probables, citées ci-dessus, dans les transformations du soufre à la surface du sol. La question de la distribution de la pyrite d'origine biologique semble présenter dans tous les cas un grand intérêt.

Le sol, dans les circonstances ordinaires, ne renferme pas de soufre natif, et ce fait se trouve évidemment en rapport avec son instabilité en présence d'eau qui renferme également des bactéries vivantes. Ces dernières en effet transformeront assez facilement cet élément en acide sulfhydrique. Peut-être ce phénomène se trouve-t-il sous la dépendance de la formation d'alcalis, propre à tant de bactéries. J'ai pu dans tous les cas m'assurer que le soufre finement divisé, résultant de l'oxydation de l'acide sulfhydrique, passe en l'absence d'air à l'état d'un corps qui noircit les sels de fer, et cela aussi facilement sous l'action d'ammoniaque très-diluée qu'au contact des bactéries de l'eau.

2. Modes divers de formation de l'acide sulfhydrique d'origine vitale.

La formation d'acide sulfhydrique ou en général de sulfures par l'activité de microorganismes peut surtout s'accomplir par les modes suivants. Il peut y avoir décomposition d'albuminoïdes sulfurés. Ou bien il y a formation directe aux dépens de soufre non-combiné. Les sulfites et les hyposulfites peuvent en troisième lieu fournir le soufre nécessaire; les hyposulfites étant préalablement décomposés en soufre et sulfites. Enfin il peut y avoir réduction de sulfates.

Les deux premiers modes de formation, aux dépens d'albuminoïdes ou de soufre, peuvent s'accomplir tout aussi bien par l'activité de microbes que sans leur concours. Il en est probablement de même des thiosulfates, mais ici les détails chimiques du phénomène ont été, à ma connaissance, encore peu étudiés. La réduction des sulfates au contraire, dans les

conditions des recherches bactériologiques, ne se rencontre que comme un phénomène biologique.

A propos de la formation directe d'acide sulfhydrique aux dépens d'albuminoïdes, rappelons que l'albumine de l'œuf donne à l'ébullition pure et simple 0,1 % d'hydrogène sulfuré; et que le brassin des fabriques de bière ou de levûre abandonne, quand on le fait bouillir, outre une petite quantité d'acide carbonique, également des sulfures volatils. Et cela arrive malgré que les microorganismes soient complètement exclus [1]).

La transformation du soufre en acide sulfhydrique au contact de certains corps organiques aisément décomposables a déjà fait l'objet de bien des recherches [2]). Le sang, le blanc d'œuf, le jaune d'œuf et l'extrait de levûre méritent à ce point de vue une mention spéciale, ainsi que les liquides de divers organes animaux. A-t'on toujours suffisamment distingué l'hydrogène sulfuré provenant du soufre de celui dégagé par les substances organiques elles-mêmes? C'est ce qui reste douteux. D'après Boehm [3]), l'eau de source enfermée avec de la fleur de soufre dans des flacons bouchés développe de l'acide sulfhydrique à l'abri de l'air, ce que ne ferait pas l'eau pure. Pour ce qui concerne l'extrait de levûre, M. Rey-Pailhade rapporte [4]) que le corps capable de donner de l'hydrogène sul-

---

[1]) *Zeitschr. f. Brauwesen.* Bd. XVII. 1894, p. 67. On trouve ici un compte-rendu des travaux de Brand et Elion. Le texte ne dit pas explicitement que les microbes n'ont rien à voir dans le phénomène, mais cela en ressort néanmoins, et je puis confirmer le fait par expérience personnelle.

[2]) Voir la liste des mémoires chez Rubner. Modus der Schwefelwasserstoffbildung bei Bakterien. *Arch. f. Hygiene*, Bd. XVI. 1892. p. 58 et p. 78. Rappelons encore que le soufre dégage déjà simplement par l'action de l'eau bouillante de l'hydrogène sulfuré, avec formation simultanée d'acide sulfureux (Cross & Higgins, *Chemical news.* vol. XXXIX. 1875. p. 136).

[3]) *Monatshefte für Chemie.* Bd. III. 1883. p. 224.

[4]) *Comptes-rendus.* 1888. 11 juin et 2 juillet, 18 février 1889 et 22 juin 1894.

furé (qu'il nomme „philothion") se dissout dans l'alcool dilué; et que l'extrait, de même que le moût de bière, absorbe de l'oxygène lors de cette transformation et dégage de l'acide carbonique. Pour préparer cet extrait, il faut pulvériser de la levûre et l'extraire par l'eau froide. La substance perd son activité par l'ébullition, ce qui indique qu'il s'agit d'un albuminoïde coagulable.

La manière la plus simple de transformer du soufre en hydrogène sulfuré sous l'action directe de la vie consiste à introduire de la fleur de soufre dans un liquide en décomposition avancée ou dans une solution de sucre fermentant activement sous l'influence de la levûre alcoolique. Un morceau de papier de saturne prend une teinte brun foncé dans les vapeurs de ces liquides, et cela au bout de quelques minutes. Cela se passe également dans des solutions de sucre de canne additionnées de levûre en culture pure, et il est donc certain que cette fonction n'appartient pas seulement à des bactéries, mais encore à des cellules de levûre. Les détails du phénomène chimique sont encore obscurs; peut-être une substance passant par diffusion des cellules de levûre dans le milieu ambiant provoque-t'elle les transformations observées. Cette substance pourrait être en ce cas identique au principe actif de Rey-Pailhade.

Les deux expériences très-simples qui suivent sont propres à démontrer l'origine biologique de l'hydrogène sulfuré aux dépens d'albuminoïdes et aux dépens de soufre non-combiné.

On remplit un ballon de fermentation de Kühne[1]), de 25 c.m^3. de capacité, d'extrait de viande privé d'air par l'ébullition, additionné comme indicateur de 0,1 °/$_0$ de lactate de fer ou de sel de Mohr. Un deuxième ballon analogue est rempli du même mélange, mais additionné en outre de

[1]) T. Smith. The fermentation tube with special reference to anaerobiosis and gasproduction among Bacteria. (Reprint from the Wilder Quarter-Century Book. p. 187. Ithaca. 1893).

fleur de soufre On ensemence à l'aide de quelques gouttes d'eau de fossé ou d'un peu de terreau; et l'on place les deux ballons dans l'étuve d'incubation à 30° C. Il n'y a pas réduction des sulfates dans les liquides que je viens de citer. Mais déjà au bout de 24 heures le contenu des deux ballons noircit par suite de la formation de sulfure de fer. Ce qui est remarquable, c'est que dans le ballon non-additionné de soufre la coloration atteint bientôt une limite, tandis que dans l'autre elle augmente encore longtemps d'intensité; le liquide y prend une teinte noire foncée en même temps qu'il se dépose une grande quantité d'un précipité noir.

On démontre facilement la formation d'hydrogène sulfuré aux dépens d'hyposulfite quand des cellules de levûre en voie de croissance sont en contact avec ce sel. Je mélange à cet effet à du moût gélatiné environ 0,1 °/₀ d'hyposulfite de soude ($Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2O$); j'introduis dans la masse encore semi-liquide une prise de cellules de levûre, empruntées à une culture pure, et je laisse la masse se solidifier après avoir secoué. Dans le col du ballon est suspendu un morceau de papier de saturne. On observe alors au bout de quelques jours, quand la levûre commence à se développer activement, et à la température ordinaire, une formation abondante de sulfure de plomb.

Le pouvoir réducteur de la levûre à l'égard des thiosulfates se laisse aisément démontrer aussi dans les liquides en fermentation. Si l'on fait fermenter p. ex. une solution à 20 % de sucre de canne dans de l'eau de canalisation avec 15 % de levûre fraîche, on pourra, quand on y ajoute 1/20 pour cent d'hyposulfite de soude, observer une décomposition complète de ce sel avec formation d'acide sulfhydrique.

Les sulfites se décomposent avec la même facilité dans les fermentations alcooliques en mettant en liberté H_2S. C'est ainsi que je pus faire disparaître 1/15 pour cent de sulfite de sodium ($Na_2 SO_3 + 7 H_2O$) dans des conditions analogues à celles mentionnées à propos du thiosulfate. Je retrouvai à peu

près la quantité équivalente d'hydrogène sulfuré. Ces phénomènes sont dignes d'attention, car les nitrates, les nitrites, le carmin d'indigo et le tournesol ne sont pas réduits par la levûre [1]).

Le *Bacterium sulfureum* de M. Holschewnikoff décompose également l'hyposulfite de soude avec dégagement de H_2S [2]).

Je citerai finalement une expérience peu connue de M. Zelinsky [3]).

Cet auteur décrit sous le nom du *Bacterium hydrosulfureum ponticum* un microbe, dégageant de l'acide sulfhydrique aux dépens du mélange suivant: 1 % de tartrate d'ammonium, 1 % de glucose, 1/3 % d'hyposulfite de soude, 0,1 % de phosphate de sodium et des traces de chlorure de calcium. Le compte-rendu rapporte sans plus ample démonstration que la bactérie peut décomposer des sulfures et des sulfates, et qu'il y a indifféremment aérobiose et anaérobiose. Il ne résulte pas davantage clairement du compte-rendu qu'en l'absence de soufre d'une origine différente, une quantité connue de sulfure ou de sulfate disparaîsse entièrement et soit remplacée par de l'acide sulfhydrique. A ce dernier point de vue les ouvrages plus anciens qui me sont connus, relatifs à la formation d'hydrogène sulfuré aux dépens de sulfates, ne sont pas non plus suffisamment démonstratifs [4]).

---

[1]) Les iodates d'autre part sont réduits par la levûre avec mise en liberté d'iode.

[2]) *Fortschritte der Medizin*, 1889, No. 6. (Cité d'après Baumgarten, *Jahresbericht*, Bd. V, 1889, p. 450).

[3]) P. et C. G. Frankland, Microorganisms in water, 1894, p. 458). On trouve ici un compte-rendu, par le prince Krapotkin, d'un travail russe intitulé: Zelinsky, Sur la fermentation sulfhydrique dans la Mer noire et les "Limans" d'Odessa, et publié dans les *Fortschr. d. Russischen chem. u. physik. Gesellsch.*, Bd. XXV, 1893, Livr. 5. Les bactéries ont été trouvées dans la boue de la Mer noire lors de l'expédition du "Zaphorozhets".

[4]) Cohn. *Arch. f mikr. Anat.*, Bd. III, 1867, p. 54. Loth. Meyer, *Journ. f. prakt. Chem.*, Bd. XCI, p. 5, 1874. Plauchud, Réduction des sulfates par les sulfuraires (*Compt. rend.*, 29 janv. 1877, 26 déc. 1882).

C'est précisément cette circonstance qui me conduisit à examiner ici brièvement les modes de formation biologiques les plus importants des sulfures. En effet, dans les expériences sur la réduction des sulfates, quand il s'agit de démontrer la présence de sulfures, c'est-à-dire de corps dont les moindres traces réagissent déjà très-énergiquement, on devra toujours bien se rendre compte des autres sources qui, outre les sulfates, peuvent fournir les sulfures trouvés.

3. Théorie de la formation biologique d'hydrogène sulfuré.

Les considérations théoriques de quelques auteurs sur la cause chimique de la formation d'hydrogène sulfuré sous l'influence de microorganismes ne présentent pas bien grand intérêt. La raison en réside d'une part dans la multiplicité des facteurs en jeu; puis dans l'ignorance où l'on était jusqu'ici au sujet de l'agent principal de la réduction des sulfates dans les eaux de nos contrées.

Cependant une ou deux de ces hypothèses, émises par des auteurs éminents, méritent-elles d'être ici brièvement rapportées.

On a pensé à plusieurs reprises devoir attribuer le phénomène à l'action d'hydrogène à l'état naissant, lequel serait produit par les microbes. Pour donner plus de fondement à cette opinion, MM. Petri et Maassen [1]) rapportent que du noir de palladium chargé d'hydrogène donne à 50° C de l'hydrogène sulfuré aux dépens de fleur de soufre suspendue dans l'eau ou de solutions d'hyposulfite, d'albumine et de

---

Etard et Olivier, Réduction des sulfates par les êtres vivants. (*Compt. rend*, T. XCV, 1882, p. 846). Olivier, Glairine et Barégine (*Compt. rend.*, T. CVI, 1888, p. 1744, 1806). Winogradsky, *Botan. Zeitung*, 1887, p. 490.

[1]) Beitr. z. Biologie der krankheitserregenden Bacterien, insbesondere über die Bildung von Schwefelwasserstoff durch dieselben unter vornehmlicher Berücksichtigung des Schweinerotlaufes. *Arb. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.* Bd. VIII, 1893, p. 350.

peptone. Il suffit d'empêcher l'accès de l'air par un courant d'hydrogène. Ces mêmes auteurs rapportent p. 352 de leur mémoire que le sulfate d'ammonium donne naissance à de l'acide sulfhydrique sous l'influence d'hydrogène préparé au moyen de zinc et d'acide chlorhydrique. Mais quand j'essayai de répéter cette expérience à l'aide de zinc pur, privé de soufre, dans une solution à 5% de sulfate d'ammonium exempte d'air, je ne pus démontrer la présence d'hydrogène sulfuré; et je n'y réussis pas davantage avec des solutions de concentration encore plus faibles. Je dois donc croiro que les auteurs ont employé dans leurs expériences du sulfate d'ammoniaque très-concentré et de l'acide chlorhydrique également très-concentré. Je suppose évidemment que le zinc employé était privé de soufre. Or ils ont dû obtenir dans ces conditions de l'acide sulfurique très-concentré, lequel donne facilement de l'acide sulfureux; et celui-ci à son tour se réduit au contact de l'hydrogène en donnant de l'acide sulfhydrique. Cette réduction est bien différente des processus biologiques dont il s'agit ici.

Je ne puis bien m'imaginer que des analogies pareilles pourraient rendre plus clair le mécanisme de la réduction physiologique. Si l'on voulait s'en tenir à l'hypothèse de l'hydrogène, il resterait cependant encore à démontrer la présence de cet élément dans les cellules réductrices. Or, il est hors de doute que le ferment des sulfures que j'ai découvert ne laisse pas constater de traces de production d'hydrogène; et il en est de même des processus de réduction dont il a été question plus haut chez la levûre, où personne n'a encore montré la formation de ce gaz [1]). Mes recherches montrent d'autre part que dans les cas où l'hydrogène prend réellement naissance, comme dans les bactéries du groupe du

[1]) Il y aura sans doute des ions d'hydrogène dans les cellules de levûre; mais si ces ions étaient la cause des processus réducteurs, tout acide quelconque devrait être un agent de réduction.

Bacterium coli et chez les *Granulobacter* anaérobies, le pouvoir de former de l'hydrogène sulfuré aux dépens de sulfates fait défaut. Et cependant p. ex. le ferment butylique (*Gr. butylicum*), et les ferments butyriques (*G. saccharobutyricum* et *G. lactobutyricum*) produisent de l'hydrogène en quantité considérable, et réduisent rapidement le carmin d'indigo et le tournesol.

Hoppe-Seyler a essayé de mettre le phénomène en rapport avec la fermentation de la cellulose, qui s'accompagne de la production de méthane. Cette fermentation s'accomplit d'après lui autrement en présence de sulfate de calcium et d'oxyde de fer que quand ces corps font défaut. Du sulfure ferreux et du carbonate de calcium ne peuvent prendre naissance qu'avec leur concours. Hoppe-Seyler dit donc ne pas pouvoir considérer la réduction des sulfates comme „un phénomène indépendant, provoqué par des organismes inférieurs" [1]). Cependant il ne démontre pas d'une manière convaincante que dans ses expériences il n'y ait pas plusieurs phénomènes biologiques s'accomplissant simultanément. A mon avis il en a été ainsi sans le moindre doute, comme le démontre la suite de ce travail. Nous verrons en effet que la réduction du sulfate de calcium avec production d'acide sulfhydrique s'accomplit par l'intermédiaire d'au moins un agent spécifique. Mais cet organisme n'a aucune part dans la production de méthane et n'attaque pas la cellulose. La présence de sels de fer n'est d'ailleurs pas indispensable à la réduction des sulfates. Dans l'expérience de Hoppe-Seyler, du papier à filtrer se décompose dans la boue des égouts, en donnant du méthane et de l'acide carbonique. Or, si l'on admet, et il me paraît impossible de faire une autre hypothèse, que le papier se trouve en solution dans le liquide avant qu'il ne fermente, il est très-aisément visible que d'autres microorganismes que le ferment, d'ailleurs problématique encore, du méthane, peuvent s'en nourrir.

---

[1]) Ueber die Zersetzung der Cellulose mit Bildung von Methan. *Zeitschr. f. physiol. Chem.* Bd. X. 1886, p. 432.

On s'explique donc par ce qui précède pourquoi le rapport entre l'acide carbonique et le méthane, d'ordinaire égal à 1 : 10, a pu se transformer en 10 : 1 par l'addition de sulfate de calcium (et d'oxyde de fer). Ces substances ont permis, grâce à la production d'hydrogène sulfuré, le développement du ferment sulfhydrique et de beaucoup d'autres microbes. Cette explication suppose, il est vrai, l'existence d'une zymase cellulosique, agissant dans la fermentation du méthane, zymase qui n'a pas été découverte jusqu' ici, pas plus que le ferment du méthane lui même. Ces tentatives d'explication rencontrent donc des incertitudes, et je crois précipité d'émettre une théorie plus détaillée, alors que les causes immédiates du phénomène nous sont encore si peu connues que la découverte relativement grossière du ferment sulfhydrique vient seulement d'être réalisée, comme on verra dans les pages suivantes.

Pour ce qui concerne la transformation directe du soufre élémentaire en sulfure, j'ai eu déjà l'occasion de remarquer au § 1 que ce processus se trouve probablement en rapport avec la production d'alcalis, si généralement répandue dans l'organisme bactérien

4. Détermination quantitative des produits de la réduction des sulfates

Il est à recommander, dans les expériences telles que celles-ci, de déterminer iodométriquement l'hydrogène sulfuré qui prend naissance lors de la réduction. Il est vrai qu'une partie des produits de réduction se trouve sous la forme de sulfures (par ex. sous celle de CaS, FeS ou $(NH_4)_2S$) ou de sulfhydrates (NH_4HS ou $NaHS$); mais en solution acide, où se fait la détermination, il doit en résulter de l'acide sulfhydrique. La présence de ces composés n'a donc aucune influence nuisible sur les calculs. La quantité de l'acide sulfurique disparu, comparée avec la quantité des produits de la réduction, permet d'arriver à certains résultats intéressants.

Mes expériences me donnent par exemple toujours beaucoup moins d'acide sulfhydrique qu'il ne le faudrait théoriquement, si la quantité totale de sulfate disparu avait été transformée en sulfure. Les écarts sont très-considérables. Je ne pus retrouver sous forme d'hydrogène sulfuré que ½, ⅔ et, dans le cas le plus favorable, ¾ du sulfate disparu. Il nous faut donc examiner où le reste du soufre a pu passer.

Trois causes principales de perte probable de soufre entrent surtout en considération. Ce sont le dépôt de soufre non-combiné, aux dépens de sulfures; la fixation de cet élément sous forme de sulfite ou d'hyposulfite; enfin la fixation du soufre nécessaire à la formation de l'organisme des bactéries [1]).

Examinons d'un peu plus près chacun de ces facteurs.

Comme il est nécessaire de se servir dans les recherches bactériologiques sur la réduction des sulfates d'un indicateur sensible, l'emploi des sels ferreux ou ferriques mérite de beaucoup la préférence. Mais cela crée une certaine source d'erreurs dans les déterminations quantitatives, car les sels de fer provoquent très-facilement une formation *de soufre élémentaire*. Cela a lieu, pour les sels ferriques, même à l'abri complet de l'air [2]); pour les sels ferreux au contact de l'air [3]). On devra réfléchir en outre que l'acide sulfhydrique s'oxyde facilement au contact de l'air en donnant du soufre et de l'eau, et que ce phénomène s'accomplit également en partie chez le sulfure de fer [4]).

Il faut, il est vrai, opérer à l'abri de l'air dans les déterminations quantitatives. Mais du soufre, une fois mis en liberté dans les recherches bactériologiques par une cause quelconque,

---

[1]) Je ne crois pas qu'avec le procédé suivi dans mes expériences on puisse s'attendre à la formation de polysulfures.

[2]) $Fe_2(OH)_6 + 3 H_2 S = 2 Fe S + S + 6 H_2 O.$

$Fe_2 Cl_6 + 3 (NH_4)_2 S = 2 Fe S + S + 6 NH_4 Cl.$

[3]) $2 Fe S + 3 O = Fe_2 O_3 + 2 S.$

[4]) $Fe S + 4 O = Fe_2 SO_4$. Il y a en même temps production de sels ferriques et nouvelle élimination de soufre.

ne repasse que lentement à l'état de sulfure. A chaque titration d'ailleurs il y a inévitablement un peu d'air qui s'introduit dans le vase de culture; d'où production d'une petite quantité de soufre, qui à une titration suivante n'a pas encore disparu. On voit donc qu'il y a plusieurs causes qui ne permettent pas, vu la mise en liberté de soufre, une concordance parfaite entre la quantité de sulfate réduit et d'acide sulfhydrique devenu libre. J'ai pu retrouver, comme je viens de le dire, dans le cas le plus favorable, 3/4 de l'SO_3 disparu sous forme de H_2S; le plus souvent je n'arrivai qu'à 2/3 et souvent même qu'à 1/2 de la quantité totale. Les expériences conduisent en général à une quantité d'autant plus grande d'acide sulfhydrique que les masses de liquide à réduire sont plus considérables, et il est donc évident que l'air ou l'oxyde de fer ont ici un rôle important, en contribuant à éliminer du soufre. Mais il me semble qu'en vertu des mêmes circonstances l'écart est trop considérable pour être expliqué simplement par mise en liberté de soufre non-combiné (ou retransformation en sulfate pendant l'expérience). Les deux autres sources de perte doivent probablement avoir leur part.

La fixation d'une partie du soufre dans le corps des bactéries prendra une certaine importance quand il y a beaucoup de substances organiques dans la solution primitive et que beaucoup de substance organisée prend donc également naissance. Mais les expériences de réduction peuvent cependant s'accomplir dans des liquides presque absolument clairs, d'où il résulte que le ferment sulfhydrique est très-actif et qu'il suffit d'une masse extrêmement petite de ce ferment pour réduire même des quantités très-considérables de sulfate. Il est donc évident que la fixation du soufre sous forme de substance organisée ne peut pas constituer toujours une cause importante de déficit.

Une source d'erreurs importante résulte de la *présence de sulfites* quand la liqueur est acidulée. Car s'il est vrai que les sulfites se comportent, dans l'application du procédé à l'iode, quantitativement comme de l'acide sulfhydrique

si la solution est neutre, il n'en est plus du tout ainsi quand il y a un acide en présence. Il se forme alors de l'acide sulfureux. Celui-ci décompose une partie de l'hydrogène sulfuré avec élimination de soufre. De là une double source d'erreurs.

Il faut se rappeler ensuite que l'iode employé au dosage indique une teneur quatre fois plus grande en acide sulfurique réduit quand cet acide est titré sous forme *d'hyposulfite* et non sous la forme d'hydrogène sulfuré [1]). On voit donc qu'une faible quantité d'hyposulfite doit avoir également un effet très-considérable sur les calculs. Je crois d'après la manière dont mes solutions réduites se comportent à l'égard des sels d'argent, de fer et de zinc, devoir conclure réellement à la présence de sulfites ou d'hyposulfites; et cela malgré que je n'aie pas encore pu séparer ces substances. Il me semble donc qu'une étude plus détaillée de ces phénomènes aurait quelque chance d'aboutir [2]).

En résumé, je pense que lors de la réduction des sulfates, il doit y avoir non seulement formation de sulfures, mais encore de sulfites ou de thiosulfates. Mais ces substances sont, comme nous l'avons vu, aisément réductibles, et l'on doit donc pouvoir les transformer finalement en sulfures.

De tout ceci il résulte que nous ne connaissons pas encore de méthode susceptible de déterminer par la réduction la quantité d'acide sulfurique contenue dans l'eau. Mais nous voyons en même temps que des recherches ultérieures dans

---

[1]) Cela résulte des formules $H_2S + 2I = 2HI + S$ et $2(S_2O_3Na_2) + 2I = 2NaI + S_4O_6Na_2$. On voit qu'un cm³ de solution normale (127 mg.) correspond à 40 mg. SO_3 quand ce radical s'est transformé en H_2S, mais à 160 mg. SO_3 quand il a passé à l'état de thiosulfate.

[2]) L'eau de fossé absorbe il est vrai un peu d'iode (ce que font également l'eau distillée et l'eau de canalisation), mais la titration au moyen d'iode millinormal apprend que cette quantité est si petite, que je n'ai pas à en tenir compte dans mes expériences. Je remarquerai encore que j'ai vainement cherché les sulfites au moyen d'iodate de potassium, mais cette réaction n'est pas assez certaine quand on l'emploie dans des solutions aussi compliquées que celle qui nous occupe ici.

cette direction pourraient peut-être résoudre le problème. Ce point mérite d'autant plus l'attention que les expériences de réduction peuvent être faites avec une simplicité extrême. Il suffirait, pour arriver au but, de faire prendre au processus de réduction une marche constante; et ce désidératum serait peut-être à réaliser par l'addition de certains sels inorganiques, tels que le chlorure de sodium.

Quant à la pratique des déterminations, je remarquerai ce qui suit.

L'expérience de réduction tout-entière doit, comme il a été dit, se faire à l'abri de l'oxygène. Comme il est désirable d'opérer avec de grandes quantités de liquide, j'emploie des flacons ordinaires en verre incolore, à fermeture mécanique, telle qu'on l'emploie pour les flacons de bière. Ces flacons sont remplis jusqu'au bouchon et hermétiquement fermés. J'ai commencé par opérer avec le flacon laveur à gaz ordinaire, soufflé d'une seule pièce; qui me permettait d'introduire sans peine, par pression d'hydrogène, quand il s'agissait de titrer, une quantité déterminée de cm^3 dans la solution titrée d'iode. Mais j'ai été amené peu à peu à employer les flacons ordinaires, avec lesquels on peut opérer avec une exactitude suffisante pour le but que l'on se propose ici. J'ai fait également avec le meilleur succès plusieurs expériences dans de grands cylindres renfermant quatre litres et davantage, remplis du liquide à réduire, et fermés au moyen d'une plaque de verre reposant sur l'eau et sur le rebord du cylindre. L'oxygène dissous est bientôt absorbé par les bactéries saprophytes. Du moment que la substance organique a à peu près disparu et que le milieu est devenu libre d'oxygène, le ferment sulfhydrique commence à se multiplier et à réduire. S'il y a encore beaucoup de substance organique en présence après la disparition de l'oxygène, il peut devenir nécessaire d'aérer, sans quoi la réduction n'aurait pas lieu. Les substances organiques nuisibles au ferment sulfhydrique doivent être en effet décomposées préalablement par les autres bactéries. L'art de faire des

expériences de réduction consiste précisement à ajouter une quantité telle de substances nutritives que le ferment sulfhydrique puisse vivre en anaérobie en présence d'une flore et d'une faune très-hétérogènes d'autres microbes.

Après qu'on a suffisamment distribué dans la liqueur, en l'agitant, le précipité qui jamais n'y fait défaut, on prend, au moyen d'une pipette à long tube, au fond du liquide, 10, 25, 50 cm³ suivant les circonstances. On remplit de nouveau complètement le flacon de la liqueur primitive, on le bouche et on laisse se réduire la masse dans l'étuve d'incubation. On verse le contenu de la pipette dans une quantité déterminée de la solution centinormale d'iode [1]), plus que suffisante pour que tout l'H_2S soit oxydé. Une expérience préliminaire a appris combien il faut à peu près d'iode. La solution iodée est acidulée au moyen d'acide chlorhydrique, afin que les sulfures en présence mettent leur soufre en liberté sous forme d'acide sulfhydrique. Le trouble qui prend naissance provient de soufre libre, formé sous l'action de l'iode. Si l'acide chlorhydrique produit à lui seul, après dissolution de la majeure partie du précipité, un trouble qui ne disparaît plus, cela tient à du soufre formé d'une autre manière. Ainsi se trouvent mises en évidence les causes de perte de soufre précédemment citées. L'excès d'iode employé est déterminé au moyen de solution centinormale d'hyposulfite [2]). On retranche cette quantité de celle employée au début, et on l'exprime en cm³ d'iode normal par litre de la liqueur d'expérience. Ce calcul donne directement la quantité d'acide sulfurique réduite; car 1 cm³ de solution iodée normale correspond à 17 mg. d'hydrogène sulfuré et à 40 mg. SO_3; c'est-à-dire en supposant, que la réduction n'a

[1]) Cette solution se prépare en dissolvant environ 1,27 gr. d'iode dans quelques cm³ d'une solution concentrée d'iodure de potassium, et en diluant ensuite au moyen d'eau de telle sorte qu'à un litre de liquide corresponde précisément 1,27 g. d'iode.

[2]) Cette solution renferme 2,48 gr. d'hyposulfite ($Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2O$) au litre.

fourni aux dépens de l'acide sulfurique disparu que de l'hydrogène sulfuré.

5. Réduction des sulfates dans l'eau et dans les solutions nutritives, par culture brute du ferment sulfhydrique. [1])

Il n'est pas difficile de provoquer, dans l'eau ou dans des solutions nutritives diluées et non-stérilisées, une réduction complète des sulfates. Dans la nature, p. ex. dans les canaux des villes, si les sulfates ne disparaissent pas complètement, tout-au-moins ce processus s'accomplit-il, comme on sait, très-activement en été, quand les canaux sont fortement souillés par les eaux de lavage et les matières organiques décomposées par la chaleur. Le produit final de cette réduction est de l'acide sulfhydrique. Dans beaucoup de villes hollandaises ce phénomène constitue un véritable fléau, et seuls des travaux considérables et coûteux sont capables d'y porter quelque remède. Sitôt que le processus de réduction devient général, la teneur de l'eau en oxygène descend à zéro; ou pour mieux dire, du moment que la vie bactérienne, favorisée par une forte proportion de substances organiques, réduit à rien la teneur de l'eau en oxygène, la réduction des sulfates commence à s'accomplir en grand. On s'imagine facilement que ce phénomène provoque une mortalité générale des poissons [2]), et la faune microscopique subit également à de pareilles époques une profonde transformation. Il y a surtout certaines espèces d'infusoires qui se multiplient énormément, si bien qu'un verre d'eau de canal abandonné à lui-même se couvre en peu de

---

[1]) J'entends par »culture brute du ferment sulfhydrique" le mélange de bactéries, tel qu'on le rencontre dans les eaux naturelles, où cependant le ferment sulfhydrique trouve les conditions nécessaires à son développement.

[2]) Le peuple dit dans ces circonstances que »l'eau est mauvaise". De nombreuses déterminations d'oxygène d'après la méthode de Winkler (*Ber. d. d. chem. Ges.* Jahrg. XXI, 1888, p. 2843) m'ont conduit à l'opinion ici exprimée.

temps d'une couche continue de ces infusoires, qui ont besoin d'oxygène [1]).

Ce que la nature ne nous offre que de temps en temps et en grand peut se réaliser sans peine et rapidement sur une moindre échelle au laboratoire. Les expériences, très-intéressantes, doivent être disposées comme suit:

L'eau des canaux est surtout très-riche en ferment sulfhydrique aux mois de juillet, d'août et de septembre. Quand l'année est plus avancée, l'eau s'appauvrit en ferment ou en devient même absolument exempte. La boue des canaux au contraire renferme toujours les bactéries sulfhydriques. Des échantillons suffisamment grands de boue noire de nos eaux intérieures constituent donc des matériaux d'infection infaillibles pour commencer les expériences de réduction. Dans le terreau des jardins j'ai pu démontrer la présence des ferments sulfhydriques à une profondeur de 5 cm. Je n'ai pas examiné de profondeurs plus considérables. Il est toutefois probable qu'on les trouvera aussi plus profondément.

Il suffit, pendant les mois que je viens de nommer, d'ajouter à l'eau une quantité parfois minime de substances organiques pour provoquer la réduction complète des sulfates. Le temps nécessaire n'est que de 12--24 heures vers 25—30° C. Les circonstances qui suivent devront être surtout prises en considération: il faut que l'oxygène soit exclus; — les substances organiques ne pourront donner lieu à la formation d'acides, ce qui oblige à ne pas ajouter de sucres, ou du moins à en ajouter en quantité si faible que les bactéries de l'eau les décomposent rapidement en acide carbonique et en eau; — des phosphates et d'autres sels doivent être en présence; — il ne faut ajouter de combinaisons azotées que s'il s'agit de

---

[1]) Les infusoires que l'on rencontre en masse dans ces eaux ne recherchent pas la concentration la plus forte d'oxygène dissous, mais une certaine concentration assez basse. Ils appartiennent à ce point de vue au »type spirille."

réduire plus de 60 mgr. SO_3 par litre d'eau, l'eau de canalisation ainsi que l'eau de fossé renferment assez de substances azotées naturelles pour suffire aux besoins des microbes sulfhydriques. Il faut de plus spécialement observer que l'eau distillée s'est toujours montrée jusqu'ici moins favorable à la réduction des sulfates que l'eau brute, et cela même après ébullition de cette dernière, et quelles que fussent les combinaisons ajoutées. Au début des expériences, quand il s'agit d'obtenir des matériaux d'ensemencement riches en ferment sulfhydrique, on se verra obligé d'employer l'eau ordinaire des fossés ou canaux, car le ferment est beaucoup plus rare ailleurs. Jamais les parois des vases, ou la poussière des tables, ou l'air ne m'ont fourni de bactéries sulfhydriques [1]).

La réduction des sulfates s'opère le plus facilement en solution très-diluée. Comme le ferment sulfhydrique ne liquéfie pas la gélatine et ne produit pas d'acide, qui pourrait attaquer l'agar, la gélatine et l'agar ne nuisent pas en milieu solide à la réduction. Le ferment n'a d'ailleurs nullement cette sensibilité extrême à l'égard des corps organiques dissous que présente le ferment nitrifiant des sels ammoniacaux, qui nitrifie il est vrai énergiquement en présence d'agar longtemps lavé à l'eau distillée, mais n'agit que très-faiblement et très-peu de temps sur la gélatine, alors même que celle-ci a été débarrassée avec le plus grand soin des corps organiques solubles [2]). Il est remarquable que dans le cas du ferment sulfhydrique, les produits finaux de la vie bactérienne, au lieu d'être nuisibles au microbe, en favorisent au contraire le développement. C'est probablement là-dessus que repose l'influence favorable de l'eau de fossé dont il a été antérieurement question. Tout-au-moins les cultures du ferment réussissent-elles beaucoup mieux en présence d'autres bactéries qu'en culture pure.

---

[1]) Le ferment sulfhydrique meurt donc probablement à la dessication.

[2]) Le ferment nitrifiant des sels ammoniacaux ne provoque pas de liquéfaction évidente de la gélatine.

Conformément à ces dernières données, des liquides où s'accomplit un processus de réduction énergique peuvent être très-clairs. Le fond seul est recouvert d'une boue inorganique produite sous l'influence du carbonate de soude. Cette boue ne peut jamais faire défaut. Elle constitue le milieu où le ferment sulfhydrique peut trouver facilement des endroits pour y vivre en anaérobie. Dans mes expériences, la boue se compose essentiellement de phosphate et de carbonate de calcium mélangés de parties organiques provenant de l'eau de canal. Le phosphate et le carbonate de fer sont également très-propres à servir de substratum au ferment. On voit souvent, dans la boue ferrugineuse, la réduction partir d'un endroit étroitement limité, et s'étendre peu à peu, marquée par le noircissement du milieu, jusqu'à ce que finalement la couche de boue tout-entière ait pris une teinte noire foncée. Cela est surtout remarquable parce que le ferment sulfhydrique peut se rencontrer sous une forme très-mobile. Il faut donc conclure que cette forme mobile n'apparaît qu'exceptionnellement. J'ai aussi trouvé comme règle sensiblement générale que les bactéries mobiles de différentes espèces, si les conditions de nutrition sont bonnes, se trouvent à l'état de repos complet.

L'accumulation du ferment sulfhydrique dans une boue inorganique rappelle vivement les phénomènes analogues dans la nitrification. Il y a cependant ici cette grande différence que la boue crayeuse où s'établit le ferment nitrifiant doit être saturée d'oxygène, tandis que le ferment sulfhydrique réclame l'absence complète de cet élément.

J'ai réussi par des moyens très-divers à préparer des solutions d'où l'on peut faire disparaître complètement des quantités déterminées de sulfate, avec formation d'hydrogène sulfuré. La recette la plus simple, qui ne conduit pas toujours, il est vrai, mais du moins ordinairement au but, est la suivante :

On ajoute à 1 litre d'eau de fossé 3 cm^3 d'extrait de malt d'environ 10° Balling, 1 g. de carbonate de sodium

cristallisé ($Na_2\ CO_3 + 10\ H_2O$) et 0,2 gr. de sel de Mohr ($Fe\,SO_4 + (NH_4)_2\ SO_4 + 6\ H_2O$). Il se forme un précipité de phosphate et de carbonate ferreux et calcique, qui se dépose lentement. Si la teneur en acide sulfurique de l'eau de fossé comporte 40 mg. au litre, la solution renferme 40 + 81,6 = 121,6 mg., dont 66 mg. peuvent être fixés sous forme de sulfure par les 28 mg. de fer ajoutés, tandis que 55,6 mg. se retrouveront sous forme de sulfure de calcium ou autrement, aussitôt que la réduction sera complète. On secoue énergiquement, de manière que le précipité se distribue uniformément, et l'on remplit complètement de la masse obtenue un flacon, ou simplement un grand verre à expériences que l'on recouvre d'une plaque de verre plane, de telle sorte qu'il ne reste pas de grosses bulles d'air. On place le tout dans l'étuve d'incubation, à une température qui ne peut dépasser 25—30° C. La réduction peut il est vrai se faire aussi à des températures plus élevées, même jusque vers 40° C, mais l'optimum des processus de réduction ne se trouve pas bien loin de 25° C et est plutôt inférieur à cette température. Dans les cas où l'emploi de températures plus élevées, supérieures à 25—30° C, se montre préférable, il faut en chercher la raison dans la nature des autres bactéries existant à côté du ferment sulfhydrique, qui exercent sur le processus de réduction une influence importante, surtout par ce qu'elles réclament de l'oxygène et parfois par ce qu'elles fabriquent des bases ou des acides. Quant à la limite inférieure de la température de réduction, j'ai trouvé que ce processus peut s'accomplir, au moins en culture brute, jusque vers 12° C. Au-dessous de 20° C cependant les phénomènes sont si incertains et font si souvent complètement défaut que l'on fera mieux de ne pas laisser la température s'abaisser au-dessous de cette température.

Dans l'expérience dont il s'agit ici j'ai fait usage de 2 litres de liquide, contenus dans un flacon bouché et complètement rempli. Chaque iour j'en titrai 25 cm³ et je remplis le flacon à nouveau complètement du mélange primitif.

La marche de la réduction se dégage du tableau suivant:

Au bout de	Nombre de cm³ de la solution iodée normale par litre.	Nombre correspondant de mgr. H_2S au litre [1])	Nombre correspondant de mgr. SO_3 au litre [2]).	Observations.
2 jours	0,75	12,75	30	
3	1,5	25,5	60	
4	1,9	32,3	76	
5	2,1	35	84	Plus d'acide sulfurique.
6	2,1	35	84	Trace d'acide sulfurique.

Dans cette expérience il y avait au début 121 mgr. SO_3 au litre, et il en a été retrouvé 84 sous forme d'hydrogène sulfuré. Cependant la réaction barytique a montré qu'au bout de cinq jours le liquide était complètement exempt d'acide sulfurique. Il faut donc que 121—84 = 37 mgr. SO_3 aient disparu d'une autre manière, soit que le soufre en ait été fixé dans des substances organiques, soit qu'il ait été éliminé comme tel, à l'état libre, soit enfin qu'il ait pris naissance un autre produit de réduction [3]).

Comme au bout de six jours j'ai retrouvé une trace d'acide sulfurique, il faut que les 25 cm³ de liqueur nouvelle qui ont été ajoutés le cinquième jour n'aient pas été complètement réduits au bout de 24 heures.

---

[1]) Un cm³ de solution iodée normale correspond à 17 mgr. d'hydrogène sulfuré.

[2]) Un cm³ de solution iodée normale correspond à 40 mgr. SO_3.

[3]) Plusieurs expériences faites avec des substances nutritives complètement différentes et des quantites très-diverses de SO_3 conduisirent à un résultat si bien d'accord avec le précédent que je crus d'abord avoir découvert une méthode de détermination quantitative de l'acide sulfurique. Des recherches ultérieures m'ont cependant montré qu'il y a parfois des écarts considérables, non-encore élucidés, de sorte que provisoirement il règue encore ici beaucoup d'incertitude.

Dans une autre expérience, le liquide fut préparé comme suit:

De l'eau de fossé fut saturée de gypse ($CaSO_4 + 2H_2O$; — environ 2 gr. de gypse se dissolvent dans 1 litre d'eau). La solution renfermait par hasard exactement 1000 mgr. SO_3 au litre. J'ajoutai par litre 50 mgr de malate de soude, 50 mgr. d'asparagine, 100 mgr. de phosphate de potassium et 1 gr. de carbonate de sodium. Pas de sels de fer ajoutés.

La réaction se fit comme suit:

Au bout de	Nombre de cm³ de solution iodée normale par litre.	Nombre de mgr. H_2S au litre.	Nombre de mgr. SO_3 au litre.	Observations.
6 jours	1,5	25,5	60	
11	2	34	80	
13	2,5	42,5	100	
15	2,9	49,3	116	Léger dépôt de soufre.
16	3	51	120	
18	3,5	59,5	140	
20	3,5	59.5	140	
21	3,1	52,7	124	L'air a eu accès; du soufre s'est déposé

On voit donc qu'une solution saturée de gypse additionnée des substances nutritives nécessaires fournit un liquide très-propre aux expériences de réduction. Cependant ce processus a été très-lent dans le cas présent et seulement 124 mgr. SO_3 sur 1000 ont été réduits. L'addition de nouvelles quantités de liquide ne donne pas lieu à une réduction ultérieure. La cause de ce fait ne m'est pas connue. Elle ne réside pas dans l'accumulation d'hydrogène sulfuré, comme le démontre l'expérience suivante:

A de l'eau de fossé renfermant 37,5 mgr. SO_3 au litre furent ajoutés par litre 130,6 mgr. de sel de Mohr ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$). Cette quantité de sel ferreux renferme 53,3 mgr. SO_3. Furent ajoutés encore: 492,6 mgr. $MgSO_4$

+ 7 H_2O, renfermant 160 mgr. SO_3; puis 100 mgr. *NaCl*, 100 mgr. de malate de sodium, 100 mgr. d'asparagine, 200 mgr. de phosphate de potassium et 1 gr. de carbonate de sodium. Le liquide renfermait donc en tout 37,5 + 53,3 + 160 = 250,8 mgr. SO_3 au litre [1]).

La réduction, très-énergique, eut lieu comme suit:

Au bout de	Nombre de cm³ de solution iodée normale par litre.	Nombre correspondant de mgr. H_2S au litre.	Nombre correspondant de mgr. SO_3 au litre.	Observations.
3 jours	1,6	27,2	64	Liquide complètement noir.
4	2	34	80	Le sulfure ferreux se dépose.
5	2,3	39,1	92	Liquide clair.
6	2,8	47,6	112	
7	3,4	57,8	136	Un peu de soufre déposé sur le verre.
8	3,6	61,2	144	
9	3,7	62,9	148	
15	4,1	69,7	164	Acide sulfurique disparu.
20	3	51	120	L'air a eu accès; beaucoup de soufre.

Des 250,8 mgr. SO_3 primitivement en présence, 164 ont été transformés en H_2S et 86,8 mgr. ont disparu d'une autre manière, évidemment en partie sous forme de soufre.

Je n'ai pu jusqu'ici, dans aucune autre expérience, provoquer une plus forte accumulation d'acide sulfhydrique. Il est donc probable que 70 mgr. environ H_2S au litre représente la limite approximative au-dessus de laquelle ce corps commence à

[1]) Il y avait eu ici, comme on voit, addition de chlorure de sodium. Des expériences nouvelles démontrent que 3 °/₀ de ce sel dans les cultures brutes précédemment employées retarde il est vrai le début de la réduction par le *Spirillum desulfuricans*, mais favorise plutôt qu'il ne contrarie, à partir de ce moment, le processus lui-même.

nuire au ferment sulfhydrique. Comme 1 cm³ de gaz hydrogène sulfuré pèse 1,5 mgr., ce nombre correspond à 46 cm³ au litre [1]).

La petite .quantité d'acide sulfurique que renferme l'eau des canaux de Delft se laisse d'ailleurs réduire rapidement et facilement, quand on ajoute à cette eau un aliment organique quelconque tel que du sucre, de l'amidon, de la glycérine, de l'asparagine, un lactate, un tartrate ou de la peptone, et un peu de phosphate de potassium, de chlorure ferrique et de carbonate de sodium. Il n'y eut, parmi les substances organiques, que le butyrate, l'acétate et le formiate de sodium qui se montrèrent impropres à provoquer la réduction. Par exemple:

L'eau de canal renfermant 45 mg. SO_3 au litre fut additionnée de 50 mgr. de glucose par litre, 100 mgr. de phosphate de potassium, quelques gouttes de chlorure ferrique, et 0,5 gr. de carbonate de sodium. La réduction s'accomplit comme suit, la liqueur ayant été ensemencée au moyen de boue provenant d'une réduction antérieure:

Au bout de	Nombre de cm³ d'iode normal par litre.	Nombre de mgr. H_2S au litre.	Nombre de mgr. SO_3 au litre.	Observations.
heures 12	0,2	3,4	8	Le liquide se colore en noir.
18	0,4	6,8	16	
24	0,5	8,5	20	
36	0,6	11,2	24	L'acide sulfurique a disparu.
48	0,5			Un peu d'acide sulfurique

[1]) M. Bakhuis Roozeboom m'a fait observer que dans un échantillon d'eau de mer souillée de corps organiques, et conservée dans un flacon fermé dont le fond était recouvert d'un peu d'argile, il a trouvé 151 mgr. H_2S au litre. Cet hydrogène sulfuré avait dû prendre naissance par réduction naturelle des sulfates.

Il y avait donc eu disparition, dans le cas présent, des 45 mgr. SO_3, de 24 mgr. sous forme d'hydrogène sulfuré, et de 21 mgr. sous une autre forme.

Quand on augmente la teneur en glucose, il faut craindre qu'il s'établisse une fermentation butyrique par suite de la présence générale des granulobactéries dans l'eau de fossé. Quand j'employai par exemple 100 mgr. de glucose par litre ou davantage, la fermentation butyrique en fut le résultat inévitable. La réduction se trouve par là complètement entravée au début; et dans une solution de cette nature ce n'est qu'au bout de plusieurs semaines ou même des mois que le phénomène s'accomplit. Il faut d'abord que les butyrates aient disparu ainsi que l'acide carbonique formé en quantité énorme.

Je ne crois pas nécessaire de décrire encore plus d'expériences. Celles qui précèdent ont été prises dans une longue série de recherches faites pendant les années 1893 et 1894 [1]). Je me contenterai de faire remarquer que la nature du sulfate employé est absolument indifférente (pourvu naturellement qu'il ne soit pas vénéneux). Le sulfate de sodium, le sulfate de potassium et l'alun peuvent, à un état de dilution suffisante, être réduits tout-aussi facilement que le sulfate de fer, le sel de Mohr, le sulfate de magnésium et le sulfate de calcium. Il est clair que la présence du groupe SO_4 importe seule, ce groupe se trouvant à l'état d'ions dans le liquide [2]).

---

[1]) Ce sont des considérations de nature purement pratique qui m'ont conduit d'abord à faire ces expériences. Je me proposais de fabriquer d'une manière économique une eau absolument privée de sulfate de calcium, destinée à alimenter les chaudières à vapeur.

[2]) Il serait donc plus exact d'après la nouvelle théorie des solutions, d'exprimer les résultats des analyses en teneur de SO_4 au lieu de SO_3.

6. Isolation et propriétés du ferment sulfhydrique.

L'isolation du ferment sulfhydrique m'a donné beaucoup de peine. Ce n'est pas que la chose en elle même soit si difficile, quand on connaît les propriétés de ce microbe, mais je suis parti au début de cette idée fausse, que les bactéries réductrices ordinaires de l'eau et du sol pourraient réduire également les sulfates [1]).

Quand de nombreux résultats négatifs m'eurent enfin appris que cette hypothèse n'était pas exacte et qu'il devait s'agir d'un agent spécifique ayant la forme spirille, je versai dans une erreur d'un autre genre. Je m'étais aperçu que dans de nombreuses cultures, surtout dans celles sur substratum solide, la réduction des sulfates était favorisée par l'oxygène. Je m'imaginai qu'il devait toujours en être ainsi et que le ferment sulfhydrique, de même que les autres spirilles à moi connus, réclame pour son développement peu d'oxygène il est vrai, mais au moins une quantité déterminée de ce gaz.

Je réussis à isoler de mes cultures de réduction brutes, par

---

[1]) Voici une expérience élégante, permettant d'isoler des cultures brutes les bactéries réductrices des nitrates: On mélange à la gélatine nutritive $^1/_{10}$ pour cent de nitrate de potassium et un peu d'amidon de pomme de terre; on fait bouillir et on verse la masse liquide dans une boîte de verre. Après solidification, on verse sur la masse de l'eau distillée, renfermant la culture bactérienne brute (une goutte d'eau de lavage, un peu d'eau de fossé, etc.). On laisse écouler l'eau en renversant la boîte, et on abandonne le culture à elle-même, à une température de 20° C. Quand les colonies sont bien développées, on verse sur la moitié de la plaque de l'iodure de potassium dissous dans de l'acide chlorhydrique dilué. Toutes les colonies qui ont réduit le salpètre et sont donc environnées d'un champ de diffusion formé de nitrite de potassium, deviennent le centre d'un cercle bleu intense d'iodure d'amidon sur un champ incolore. Les bactéries sont tuées par l'acide chlorhydrique. Mais par comparaison on distinguera facilement dans la moitié restée intacte les espèces réductrices que l'on emp'oiera aux recherches ultérieures. Le nombre des espèces réductrices du nitrate de potassium dans l'eau de fossé est remarquablement grand.

le procédé ordinaire à la gélatine, trois variétés de petits spirilles aquatiques, que je crois appartenir au *Spirillum tenue* Cohn. Je crus avoir chaque fois trouvé le ferment véritable, et comme je ne pouvais, surtout au début, m'assurer sans peine qu'une espèce déterminée de bactéries ne parvenait dans aucune circonstance à réduire des sulfates, je fus obligé de recourir à des expériences de longue durée pour déterminer l'impuissance de ces spirilles à se comporter comme réducteurs. Les recherches ont été d'ailleurs riches en insuccès pour d'autres raisons encore.

Ce fut un pas dans la bonne voie quand je reconnus que l'influence favorable de l'oxygène sur le ferment sulfhydrique était une illusion, mais que ce sont en réalité les bactéries concomitantes qui se développent mieux dans ces conditions, et rendent le sol plus apte à la croissance du ferment sulfhydrique.

Je compris alors que le ferment, quoique un spirille, est cependant anaérobie obligatoire, et ne se développe qu'en présence de quantités relativement petites de substances nutritives organiques solubles. Les phénomènes de réduction sont donc surtout apparents dans des solutions nutritives anciennes, épuisées par les bactéries.

En comparaison des espèces ordinaires, ce ferment sulfhydrique ne se rencontre dans mes cultures brutes qu'en quantité infiniment petite. J'ai donc dû chercher d'abord un moyen d'accumuler le ferment. J'y ai réussi parfaitement en faisant usage d'un petit appareil que j'appellerai ballon de séparation et dont deux formes sont représentées figs. 1 et 2 [1]). Ce ballon doit servir à séparer, de la plus grande masse des aérobies qui se sont développés dans une culture ordinaire, l'air n'ayant qu'un accès limité, les anaérobies qui ont pris en même temps naissance. Le dispositif repose sur le principe que les bactéries ont ordinairement un poids spécifique plus élevé que leur milieu

[1]) Ces ballons m'ont été fournis par M. le Dr. Rohrbeck à Berlin

nutritif. Les formes qui ne se déplacent pas soit par leur mobilité soit par leur légèreté [1]) n'ont donc, en l'absence d'une cause extérieure directe, aucune raison de se diriger vers les couches supérieures d'une colonne verticale de liquide, mais tendent bien plutôt à gagner le fond [2]). Le ballon est une modification du ballon de fermentation ordinaire et se distingue de ce dernier par ce qu'il possède un tube abducteur commençant à l'extrémité supérieure du réservoir à gaz. Ce dispositif peut se réaliser de deux manières différentes, comme on le voit dans les figs. 1 et 2. Dans la fig. 1 le tube abducteur se trouve attaché extérieurement au ballon et se termine en une pointe capillaire. Quand le tube réservoir à gaz et le tube abducteur se trouvent complètement remplis de liquide, cette pointe capillaire ne permettra, grâce à la tension superficielle, que sous un certain excès de pression le reflux ou l'écoulement du liquide. Son étroitesse empêche suffisamment l'accès de l'oxygène.

Le ballon ne peut rendre service que si le dégagement de gaz fait défaut. Sinon la séparation qui doit naturellement s'accomplir entre les bactéries ayant des besoins d'oxygène différents n'a pas lieu.

Si l'on cultive dans ce ballon, en solution nutritive convenable, un mélange de bactéries, renfermant des aérobies, et des anaérobies obligatoires et facultatifs, on trouvera qu'au bout de quelque temps ils se sont distribués de la manière suivante. Les aérobies se sont rassemblés dans la portion renflée de

---

[1]) Peu importe naturellement qu'elles soient réellement non-douées de mouvement.

[2]) Il y a des bactéries susceptibles de se développer dans des liquides ayant absolument le même poids spécifique qu'elles. Tels sont les ferments lactiques, cultivés dans des extraits de malts de 10° Balling. Il va de soi que ces microbes se distribuent également dans toute la masse de liquide, et qu'il en sera de même dans mes tubes. Mais les bactéries lactiques sont des anaérobies facultatifs. Or, j'ai pu observer que les aérobies demeurent toujours, même dans des extraits de malt de 20° Balling, au fond du tube, et donnent naissance à une couche de séparation bien nette.

l'appareil; dans le tube à gaz ils occupent le fond et dessinent une ligne de séparation bien nette. Au-dessus de cette ligne, le liquide de culture n'est pas complètement exempt

Fig. 1. Fig. 2.

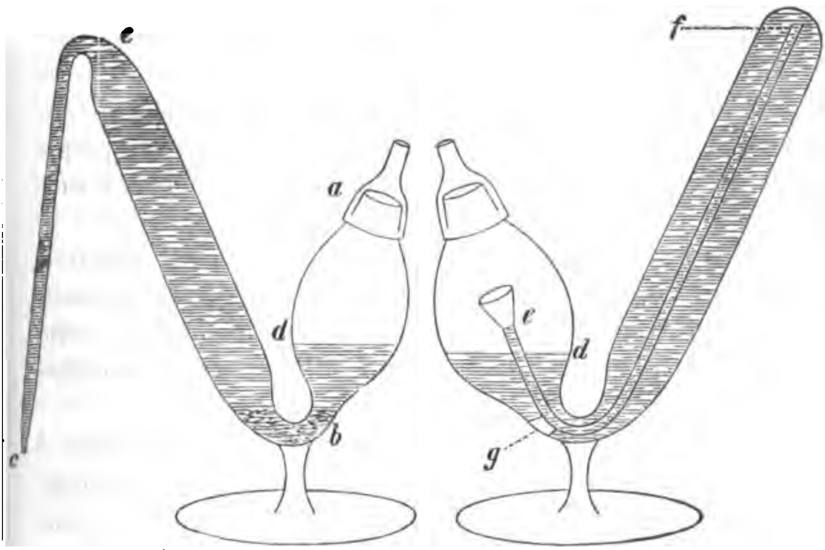


Fig. Ballon destiné à la séparation sommaire des organismes anaérobies et aérobies. S'il y a réduction des sulfates, la formation de sulfure ferreux devient d'abord perceptible à l'apparition d'un précipité en *b*. La pointe capillaire *c* laisse écouler, quand on place le ballon obliquement, une culture richement chargée du ferment sulfhydrique. En *db* on ne trouve en majorité que des bactéries aérobies; *a* capuchon de verre.

Fig. 2. Autre forme du ballon de séparation. A l'intérieur d'un ballon de fermentation ordinaire, fermé par un capuchon de verre, se trouve soudé, au moyen d'une goutte de verre *g*, un petit tube, qui se termine d'une part en un petit entonnoir *e*, et est librement ouvert de l'autre, en

Si l'on ensemence le liquide nutritif, entre *e* et *d*, c'est-à-dire en dehors du tube intérieur, au moyen d'un mélange d'aérobies et d'anaérobies, ces derniers se rendent en quantité plus considérable dans le tube intérieur que les premiers et se laissent récolter en *e*. On peut fermer *e* au début au moyen d'une goutte de paraffine.

d'aérobies, mais ceux-ci ne s'y rencontrent cependant qu'en quantité infiniment petite. Si l'on cultive seulement des aéro-

bies dans le ballon de fermentation, le liquide du réservoir à gaz reste absolument clair et transparent, tandis que dans l'ampoule et au-dessous d'un certain niveau dans le tube à gaz lui-même il est opaque et trouble. Les bactéries fluorescentes telles que le *B. fluorescens non liquefaciens*, cultivé dans le bouillon, permettent de faire cette expérience d'une manière très-élégante [1]).

Les anaérobies facultatifs sont ou bien uniformément distribués dans tout le liquide, ou bien accumulés par leur propre poids en grande quantité dans l'ampoule; mais toujours le tube à gaz en renferme également beaucoup.

Les anaérobies obligatoires sont distribués assez uniformément dans le liquide entier, mais de telle sorte qu'ils soient relativement plus nombreux, comparés à la quantité des aérobies, dans le tube à gaz que si le mélange était complètement homogène.

L'expérience a montré que si une réduction énergique a eu lieu dans le ballon de séparation, et qu'on laisse écouler une goutte de la pointe capillaire, il s'y rencontre bien plus de spirilles sulfhydriques que dans les échantillons recueillis par un autre procédé.

La deuxième forme du ballon de séparation se trouve représentée fig. 2. Ici le tube abducteur des anaérobies est compris dans l'intérieur du ballon. Ce tube s'ouvre d'une part librement dans l'extrémité du tube à gaz, de l'autre en un petit entonnoir compris dans l'ampoule de verre. Il est donc facile d'y prendre des matériaux d'ensemencement à l'aide d'un fil de platine ou d'un petit tube capillaire.

Pour mettre l'expérience en train, on remplit le ballon de solution nutritive stérilisée et privée d'air, de telle sorte que le petit entonnoir dépasse le niveau du liquide. On ensemence alors comme d'habitude, en veillant à ce que rien ne s'intro-

---

[1]) Voir encore Th. Smith, Das Gärungskölbchen in der Bakteriologie. *Centralbl. f. Bakteriol.* Bd. VII. 1890. p. 503. Bd. XIV. 1893. p. 864.

duise dans l'entonnoir. L'ensemencement doit se faire immédiatement après le refroidissement de l'appareil afin que l'accès de l'air soit complètement empêché. Pour arriver facilement au refroidissement voulu, il suffit de verser de l'eau sur l'ampoule seule; le tube à gaz n'est pas arrosé, afin d'empêcher que la descente de liquide froid dans des couches plus chaudes n'amène du liquide aéré dans l'extrémité supérieure du tube. Les matières sont introduites dans l'espace extérieur en quantité aussi grande que possible. On peut, si l'on opère avec quelque habileté, ensemencer déjà l'ampoule vers 25°, tandis que la température s'élève encore à 66° C dans le tube. Ces observations s'appliquent également au ballon représenté fig. 1, muni d'un tube abducteur externe. Si l'on craint que de la vapeur d'eau ne se condense sur le tube de l'entonnoir et ne provoque par capillarité l'infection du tube interne, on peut boucher hermétiquement le tube dans l'entonnoir au moyen d'une goutte de paraffine, qui se laisse sans peine percer plus tard au moyen d'un fil de platine ou d'un tube capillaire, quand on veut prendre des matériaux d'ensemencement aux dépens des anaérobies facultatifs et obligatoires renfermés dans le tube. Si, dans des expériences telles que celles-ci, on ensemence l'espace extérieur au moyen de boue de fossé ou du sédiment d'une expérience précédente, on ne tardera pas à voir s'accumuler le ferment sulfhydrique (en société d'autres spirilles) dans l'espace interne.

Le procédé de culture du ferment sulfhydrique a fait un nouveau pas quand j'observai que la présence des petits spirilles aquatiques ordinaires favorise considérablement le développement de notre bactérie. Je cultive depuis longtemps des formes du *Spirillum tenue* Cohn, et j'ai donc pu faire aisément usage de cette circonstance.

Le *Spirillum tenue* se développe lentement sur les substratums nutritifs ordinaires, mais cependant sans offrir de difficultés notables. Le milieu doit être légèrement alcalin et renfermer de la peptone, soit seule, soit mélangée de sels neutres

d'acides organiques ou de glycérine. La présence de peptones semble tout-à-fait nécessaire, ce qui est intéressant en ce que le *Spirillum tenue* ne liquéfie et ne peptonise point du tout la gélatine et les albuminoïdes. Dans le bouillon de viande prennent naissance des cultures magnifiques, où les spirilles acquièrent vingt tours de spire ou davantage. Ce qui caractérise les spirilles, c'est la formation de beaucoup de carbonate de calcium, en substratum solide aussi bien que liquide.

Les liquides les plus propres à remplir le flacon de séparation sont les mêmes que ceux cités à propos des cultures brutes. J'ai cependant fait usage d'autres mélanges encore. Je me suis aperçu que si en même temps qu'avec le ferment sulfhydrique, on ensemence avec le *Spirillum tenue*, le degré de concentration des substances organiques peut être, dans la solution de sulfate, beaucoup plus élevé, sans dommage pour le ferment, que si les spirilles font défaut. Mais il faut que l'on supprime, comme on l'a vu plus haut, les sucres, sinon il y a, dans les cultures brutes, fermentation de ces substances et production d'acides.

On commencera dans tous les cas par faire bouillir les liquides, afin de les rendre exempts d'oxygène, avant d'en remplir le ballon, et on les chauffera encore une fois dans le ballon lui-même.

J'ai rempli, pour citer un exemple, le ballon de la solution suivante:

Eau de fossé additionnée
de ¼ pour cent de malate de potassium,
¼ „ „ „ peptone sèche,
$^1/_{10}$ „ „ „ sel de Mohr,

La solution est rendue alcaline et précipitée au moyen de carbonate de sodium.

Ensemencée avec de l'eau de fossé fraîche et le *Spirillum tenue*, elle montre déjà au bout de 24 heures, vers 28° C la formation de sulfure ferreux.

Dans une autre expérience le ballon fut rempli d'eau de

fossé renfermant $^1/_4$ pour cent d'asparagine, $^1/_5$ pour cent de sulfate de magnésium, $^1/_5$ pour cent de phosphate de potassium, $^1/_{10}$ pour cent de lactate de fer, des traces de peptone et 1 pour cent de carbonate de sodium, ce qui donne une solution très-légèrement trouble. Elle a été ensemencée comme précédemment. Quoique le *Spirillum tenue* se développe péniblement dans ce mélange, il y eut bientôt une végétation bactérienne assez riche dans le ballon, et au bout de 48 heures, à 30°, production abondante d'hydrogène sulfuré et de sulfure d'ammonium. Même une simple solution de ½ pour cent de peptone et $^1/_{10}$ pour cent de sel de Mohr additionnée d'un peu de carbonate de sodium conduit au but.

Quand le *Spirillum tenue* n'est pas ajouté artificiellement, je trouvai en général que la réduction est d'autant plus intense que la teneur en substances organiques est plus élevée, jusqu'à un certain maximum où la réduction est entravée. Comme il faut cependant que les substances organiques soient préalablement décomposées par les autres bactéries, il s'écoule dans ces conditions un plus long intervalle de temps avant que la réduction ne devienne perceptible. La plus haute concentration dont je me sois servi a été une solution de 1 pour cent de malate de sodium, ½ pour cent d'asparagine, ¼ pour cent de phosphate de potassium, ¼ pour cent de chlorure de sodium, ¼ pour cent de carbonate de sodium et $^1/_{10}$ pour cent de sel de Mohr dans l'eau de fossé. Cette solution déposa également, à 28° C, au bout de trois jours, du sulfure ferreux. Je ferai encore observer en outre que l'ensemencement mixte, comprenant le *Spirillum tenue*, donne des résultats plus favorables, quoiqu'il ne soit pas toujours indispensable pour que ces expériences réussissent.

On conçoit que dans la portion recourbée *b* du ballon il se soit déposé un précipité floconneux quand on fait usage des solutions nutritives citées, et c'est là que le ferment sulfhydrique se fixe en premier lieu et donne d'abord naissance à des taches noires. Plus tard cette coloration noire se propage vers la

partie supérieure du tube à gaz, probablement parce qu'il se forme du sulfure ferreux soluble; et des flocons noirs se déposent en même temps contre la paroi verticale du verre. Ces flocons se rassemblent en longues stries verticales, ce qui tient évidemment à ce que le ferment sulfhydrique descend sous l'effet de la pesanteur, et s'attache à une partie du verre située plus bas. Il faut donc admettre que ces bactéries ne se meuvent pas quand les conditions vitales sont favorables. Aussi, comme nous l'avons déjà vu, tout tend à montrer que généralement les diverses espèces de bactéries susceptibles de mouvement sont d'ordinaire en repos et ne se meuvent que si elles y sont forcées.

Quand, dans le ballon de réduction, le liquide nutritif et le ferment sulfhydrique sont prêts à être employés, on peut isoler le ferment au moyen de gélatine ou d'agar. Surtout l'agar se prête assez facilement à cet usage.

Le substatum nutritif d'agar se prépare comme suit.

On lave longtemps à l'eau distillée une solution aqueuse d'agar très-claire, deux fois filtrée, pour enlever complètement tous les corps solubles. A cet effet, la masse solidifiée dans le ballon d'ébullition fut simplement recouverte d'une couche d'eau distillée, renouvelée à plusieurs reprises. Elle fut alors fondue et bouillie, additionnée d'une quantité extrêmement petite d'une solution nutritive renfermant du malate de sodium, de l'asparagine et du phosphate de potassium; puis bouillie de nouveau jusqu'à élimination complète de l'air. Pendant le refroidissement, une goutte d'une solution claire de sel de Mohr fut ajoutée au mélange ainsi qu'une trace si faible de carbonate de soude qu'aucun trouble ne se produisit. Il y fut mélangé ensuite bien uniformément une gouttelette prise à la pointe capillaire du ballon de séparation, et le liquide fut déversé immédiatement dans des éprouvettes ou des capsules et des boîtes de verre très-plates de construction diverse. Le tout fut aussitôt refroidi dans l'eau. Les capsules étaient hautes d'un millimètre, larges d'un décimètre, et fermées par une plaque

de verre dépoli. Les boîtes (fig. 3) étaient composées des larges anneaux de verre bien connus, sur lesquels s'adaptent parfaitement des plaques de verre rondes de même diamètre, si bien qu'il en résulte un espace de même hauteur que l'épaisseur de l'anneau, et de même largeur que le diamètre intérieur de celui-ci. On voit qu'il n'y a pas moyen d'obtenir par ce procédé, ni dans les éprouvettes ni dans les capsules, une masse nutritive complètement exempte d'oxygène, et l'on ne réussirait pas à cultiver de cette manière le ferment sulfhydrique, s'il était seul en présence. Mais les matériaux d'ensemencement renferment en quantité considérable d'autres espèces bactériennes. Celles-ci commencent par consommer l'oxygène du milieu en même temps qu'elles préparent celui-ci d'autre manière encore, comme on l'a vu à propos des solutions nutritives, au développement du ferment sulfhydrique. Si bien qu'au bout de deux jours ou davantage celui-ci trouve dans le substratum les conditions appropriées à son développement et à l'accomplissement de ses fonctions réductrices. Il commence dès lors à former des colonies. Si dans la flore secondaire les spirilles dominent, les colonies croissent pendant six à douze jours. La réduction aussi progresse dans ce cas régulièrement jusqu'à ce que toute la quantité de sulfate présente soit décomposée, et le fer complètement déposé sous forme de sulfure. Au cas où d'autres espèces bactériennes que les spirilles jouent, aux côtés du ferment sulfhydrique, le rôle principal, les phénomènes qui se passent dans le substratum solide sont très-variables, parfois surprenants et l'on ne peut toujours en donner une explication suffisante. Il n'est pas rare alors de voir la réduction commencer tumultueusement, pour s'apaiser déjà au bout de deux ou trois jours et cesser définitivement; les colonies restant alors si petites que l'on recommencera de préférence la culture dès le commencement, parce qu'il est bon de n'employer pour les cultures ultérieures que des colonies bien développées. Même ici, en effet, les bactéries sont peu nombreuses; souvent leur nombre ne dépasse pas un millier.

Si le volume des colonies semble, dans le procédé ici décrit, être assez considérable, cela tient à leur enveloppe de sulfure ferreux; du moment que l'on dissout celle-ci dans un acide, les colonies deviennent souvent complètement invisibles. On peut favoriser le développement des colonies en plongeant dans une solution nutritive la plaque d'agar qui renferme les colonies, soit que cette plaque ait été détachée du verre, soit qu'elle adhère encore en tout ou en partie à celui-ci; et si l'on renouvelle de temps en temps le liquide, l'accroissement des colonies peut durer très-longtemps. De minces plaques d'agar peuvent être aisément enroulées sur elles-mêmes, et mises dans des flacons bouchés à large col. Des couches d'agar encore comprises entre les plaques de verre, qui ne permettent en conséquence que sur les bords l'accès de la solution nutritive, seront déposées de préférence dans des boîtes de verre, complètement remplies du liquide de culture et parfaitement séparées de l'air par un couvercle bien rodé. Cependant même en ayant recours à ces artifices, je n'ai jamais eu affaire qu'à de très petites masses de bactéries, qui réclamaient quelque précaution quand il s'agissait de leur emprunter des matériaux d'ensemencement. Souvent même, quand on croit avoir pris, à l'aide du fil de platine, une portion d'une colonie bactérienne, les cultures restent stériles. Les difficultés que l'isolation présente se rencontrent surtout lors des dernières manipulations, et des cultures pures sont surtout désagréables à employer dans des expériences ultérieures, car il est difficile de préparer un milieu absolument privé d'oxygène sans le secours d'organismes vivants. Le peu que l'on sait des bactéries de la putréfaction des peptones, dont les espèces les plus intéressantes sont, de même que le ferment sulfhydrique, anaérobies, démontre que je ne suis pas le seul, ceci soit dit en passant, à éprouver des difficultés à cet égard [1]). Je ne me suis d'ail-

[1]) Je veux faire observer encore qu'il y a deux classes d'anaérobies vrais. Les uns, tels que le ferment butylique, peuvent absorber les dernières traces d'oxygène dans le milieu nutritif, et développent alors la

leurs, à propos des recherches actuelles, occupé des expériences en culture pure que le temps nécessaire à caractériser sûrement les formes au point de vue morphologique, et à m'assurer que la réduction des sulfates peut s'opérer par le ferment sans le concours d'autres bactéries.

Mais examinons à présent les propriétés des colonies. Peu importe que celles-ci soient incluses dans l'agar ou dans la gélatine. Je n'ai pu observer de différences de forme, au moins pas assez de différences pour faire songer à plus d'une seule

Fig. 3.

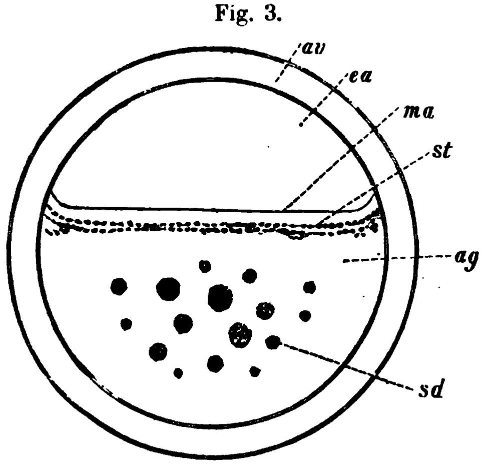


Fig 3. Culture d'un mélange de *Spirillum tenue* (*st*) et *Sp.desulfuricans* (*sd*), sur agar (*ag*), entre deux plaques de verre séparées par un anneau de verre (*av*). L'espace interne n'est rempli qu'en partie; *ea*, espace rempli d'air; *ma* ménisque de l'agar.

La couche des colonies du *Spirillum tenue* est située à quelque distance du ménisque, en *st*. Elle s'est donc développée sous une pression d'oxygène inférieure à la normale. Les colonies du *Spirillum desulfuricans* (*s d*) sont noires par dépôt de sulfure ferreux. Leur entourage immédiat s'est également noirci.

espèce de ferments réducteurs (voir cependant pag. 272). Il n'y a pas liquéfaction de la gélatine.

Si les sels de fer font défaut, les colonies sont extrêmement

»forme à oxygène" si caractéristique (Sur la fermentation et le ferment butylique (*Arch. Néerl.* vol XXIX, p. 35). La deuxième classe, à laquelle appartient le ferment sulfhydrique, ne présente pas de forme à oxygène pareille et réclame la suppression complète de ce gaz pour pouvoir se développer.

petites, et ne présentent rien de caractéristique; toute production de pigments fait défaut [1]).

Les sels de fer sont-ils présents au contraire, les colonies sont aisément reconnaissables (fig. 3). Il faut remarquer cependant que les propriétés empruntées au sulfure ferreux ne sont caractéristiques pour le ferment sulfhydrique que s'il n'y a pas d'autres sources de soufre que les sulfates, parce que ces mêmes propriétés se retrouvent chez plusieurs autres espèces de bactéries, qui produisent de l'acide sulfhydrique par un processus différent. Ces dernières espèces toutefois n'ont pas la forme spirille, de sorte que la diagnose pourrait toujours se faire par l'examen microscopique, si l'on ne rencontrait ici la difficulté que la forme spirille du ferment sulfhydrique n'est pas toujours nettement prononcée.

Les colonies réductrices peuvent apparaître sous deux formes. Tantôt elles sont enveloppées d'une sphère diffuse de

Fig. 4.



Fig. 4. (1000). Colonie de *Spirillum desulfuricans* comme dans la fig. 3, mais fortement grossie. De nombreux granules de sulfure ferreux dans l'agar et dans la colonie. Les spirilles sont morts en partie et colorés en noir. La direction des mouvements est indiquée par des flèches.

sulfure ferreux à limites indécises, tantôt ce sont des points d'un noir intense sans sphère enveloppante. Je n'ai pu comprendre clairement la signification de cette différence; seules les colonies enveloppées d'une sphère m'ont permis d'opérer

[1]) Le *Bacterium hydrosulfureum ponticum* de M. Zelinsky liquéfie la gélatine et donne naissance à un pigment brun.

des réductions ultérieures, tandis que les ensemencements de la deuxième forme sont restés stériles. Pourtant ces colonies renferment des individus mobiles, et il ne peut donc s'agir de colonies mortes. Je n'ai pu découvrir davantage une différence morphologique constante entre les bactéries des deux formes de colonies, et je n'ai donc aucune raison de croire à deux espèces bactériennes différentes. Je dois cependant observer que les colonies enveloppées d'une sphère ne m'ont donné dans les cultures suivantes que des formes de même nature.

La sphère noire enveloppant les colonies et constituée par du sulfure ferreux (fig. 4) colore simplement l'agar ou la gélatine de telle façon que la teinte se perd peu à peu sur les bords de la sphère; ou bien il y a un précipité de petits granules, rarement de fragments irréguliers. Les petites sphères ont toutes environ le même diamètre et ressemblent à s'y méprendre à des micrococques. Elles se dissolvent sans résidu dans l'acide chlorhydrique et il n'y a donc aucune raison de leur attribuer un squelette organique quelconque comme aux sphérites de carbonate de calcium, beaucoup plus grands il est vrai, qui prennent naissance par la réaction du carbonate de sodium sur le chlorure de calcium en présence de gélatine ou d'albumine. Ici les sphérules sont évidemment uniquement constituées de sulfure ferreux. On les trouve aussi dans la masse même des colonies, répandues entre les bactéries; mais ici elles sont bien moins nombreuses, d'où résulte que l'espace occupé par les bactéries présente une coloration remarquablement peu intense [1]).

J'ai supposé dans l'expérience ici décrite que le ballon de séparation renferme, outre le ferment réducteur, en majorité des spirilles aquatiques ordinaires; ce que j'ai obtenu en ajoutant, outre les matériaux d'ensemencement renfermant le

[1]) J'ai trouvé dans ces derniers temps des cas ou les taches dans le fromage d'Edam, atteint de la maladie dite „fromage bleu", sont constituées de colonies de *Spirillum desulfuricans* entourées de leur sphère de „micrococques" de sulfure ferreux. (Voir *Arch. Néerl.* T. 25).

ferment sulthydrique, une culture de *Spirillum tenue*. Si l'on emploie comme aliment de la peptone ou un sel organique acide, et du sel de Mohr comme source de soufre et comme indicateur, le *Spirillum tenue* se distingue par un pouvoir de reproduction si énergique que les autres espèces bactériennes sont plus ou moins complètement refoulées. Il en résulte que dans un ensemencement d'une telle culture entre plaques de verre comme le représente la fig 3, culture permettant d'un des côtés l'accès de l'air, seuls le *Spirillum tenue* et le ferment sulfhydrique sont capables de former des colonies en certaine quantité, les colonies bactériennes étrangères, surtout les aérobies, étant presque complètement éliminées.

Je me permets d'appeler l'attention sur une particularité dans le développement des colonies du *Spirillum tenue*, très-importante au point de vue des relations des microorganismes avec l'oxygène. Cette particularité consiste en ce que, si les spirilles sont uniformément distribués dans le substratum solide, les colonies sont surtout accumulées à une certaine distance du ménisque. Là-seulement on en rencontre de dimensions considérables (*st* fig. 3). Plus haut et plus bas on n'observe plus rien qui ressemble à des colonies de spirilles. Il est évident que les colonies se développent à un niveau du milieu nutritif où la tension de l'oxygène dissous atteint une valeur bien déterminée et très faible. J'ai à une autre occasion rapporté les bactéries *mobiles* à trois types différents, selon leur mobilité sous l'influence de l'oxygène dissous: le type aérobie, le type spirille et le type anaérobie. L'accumulation des individus, par l'effet de leurs mouvements propres, s'opère respectivement chez ces trois catégories aux endroits de tension maximum, moyenne et minimum. Or, nous voyons que ces trois *types de mobilité* trouvent leur pendant dans les *types de croissance;* mais je dois observer qu'ici les influences de température sont importantes et pas faciles à saisir. En tous cas nous sommes fondés à conclure que les deux séries de phénomènes sont dus à des causes analogues.

L'explication exacte du parallélisme observé reviendra à ceci que le mouvement aussi bien que la croissance atteignent un optimum d'intensité à des tensions d'oxygène identiques. On se demandera dès lors si dans le cas du *Spirillum tenue*, à la tension d'oxygène qu'on doit considérer comme optimum, l'émission d'acide carbonique atteint également une valeur moyenne, ou bien si elle s'élève à une valeur maximum. Cette dernière hypothèse est bien la plus plausible, car chez les anaérobies obligatoires l'accès d'oxygène empêche complètement l'émission d'acide carbonique.

Mais revenons au ferment sulfhydrique.

Les colonies incluses dans l'agar ou la gélatine sont composées de spirilles courts, très-peu contournés, ordinairement d'environ 4 μ de longueur et 1 μ d'épaisseur seulement; un petit nombre atteignent une longueur plus grande ou restent très-courts. Le nombre des tours de spire est de ½—1. Il est rare que l'on observe plus d'un tour entier. La plupart des individus se meuvent avec une rapidité moyenne; mais les mouvements ne durent qu'aussi longtemps que l'on empêche l'accès de l'oxygène. Du moment que ce gaz arrive en contact avec les cultures, les individus les plus mobiles se concentrent au milieu de la préparation, où elle est le plus pauvre en oxygène; tandis que les individus moins mobiles sont paralysés et restent en place sans bouger. C'est donc le même phénomène que j'ai antérieurement décrit à propos de l'influence de l'oxygène sur la mobilité du ferment butylique anaérobie [1]). Dans les colonies formées en présence de sels de fer, on trouve dispersés entre les spirilles les mêmes granules noirs, ressemblant à des micrococques, que nous avons déjà appris à connaître au voisinage des colonies (fig. 4). Aussi des spirilles morts deviennent-ils des centres d'attraction pour le dépôt de sulfure ferreux; ils se colorent en noir intense et

---

[1]) *Centralblatt für Bacteriologie.* Bd. XIV, 1893, p. 841.

augmentent énormément de volume. Souvent la forme de spirille devient-elle dans ces conditions très-marquée [1]).

Plusieurs individus du spirille sulfhydrique me laissèrent observer non sans peine un cil terminal, peut-être un faisceau de cils. Quoique la forme du ferment que l'on rencontre dans les liquides soit le plus souvent plus petite encore que celle qui compose les colonies en substratum solide, cependant la nature spirillaire du ferment et la présence des cils terminaux n'en sont pas moins évidentes. Je crois donc pouvoir nommer notre ferment *Spirillum desulfuricans*.

Tout en essayant de ranger le ferment des sulfures sous le nom générique *Spirillum*, je dois observer que cette identification ne peut encore être regardée que comme provisoire, car il est certain que les organismes appelés jusqu' ici *Spirillum* diffèrent considérablement les uns des autres. Cela est vrai par exemple de la manière dont se comportent les spirilles à l'égard de l'oxygène libre. On observe trois types bien distincts, que l'on peut reconnaître à la fois au mode de croissance des colonies et à la „figure de respiration" formée par les formes en mouvement. Le type aérobie se rencontre chez le *Spirillum tyrogenum* (et dans le choléra), le type spirille chez le *Spirillum tenue*, le type anaérobie chez le *Spirillum desulfuricans*.

Il est probable que ces différences physiologiques sont la conséquence d'une affinité systématique très-éloignée et on serait peut-être autorisé à diviser le genre artificiel *Spirillum* actuel en trois genres naturels au moins. Mais le jour viendra où

---

[1]) J'ai un jour observé dans mes expériences une belle espèce de spirilles, qui avait déposé dans l'intérieur de son corps, alors qu'elle était vivante et mobile, des grains de sulfure ferreux. M. R. Koch semble avoir trouvé également cette espèce, qu'il appelle (à ce qu'il rapporte d'après M. Perty, mais j'ai vainement cherché ce nom dans les „Kleinste Lebensformen") *Spirillum leucomelaenum* (*Mittheil. des Gesundheitsamtes*. Bd. I. 1881, p. 48).

nous pourrons mieux embrasser le système entier des bactéries qu'aujourd'hui.

Une fois que le *Spirillum desulfuricans* a été obtenu en culture pure, on ne doit pas croire que toutes les difficultés soient vaincues pour les recherches ultérieures. Bien au contraire, elles sont encore bien plus grandes qu'avec les matériaux bruts. Cela résulte de ce qu'on est obligé d'empêcher complètement l'accès de l'oxygène, et quiconque s'est occupé de recherches pareilles, qui doivent être souvent renouvelées, sait combien il est difficile d'arriver au but quand on ne peut faire usage de microbes aérobies. Peut-être serait-il à recommander d'employer le sulfate ferreux au lieu de sel de Mohr. Mais ceci encore ne serait qu'un pis aller et malgré que je m'occupe depuis plus de deux ans du ferment sulfhydrique, il reste encore beaucoup de points relatifs à son histoire que je n'ai pu établir avec certitude. Même le temps nécessaire m'a fait défaut, car on doit réfléchir que le résultat définitif d'une expérience de réduction n'est connu qu'au bout de 3—4 semaines, et que dans les procédés en culture pure on ne rencontre le plus souvent que des insuccès. Les questions suivantes, par exemple, sont encore sans solution: Le ferment sulfhydrique est-il capable de réduire d'autres substances outre les sulfates? le carmin d'indigo, par exemple, le tournesol, les sels ferriques, les nitrates? Les ferments sulfhydriques qui provoquent sur les côtes argileuses la production abondante d'hydrogène sulfuré et de sulfure ferreux sont-ils identiques au *Spirillum desulfuricans?* Comment l'eau salée agit-elle sur ce ferment? Ce dernier, tel qu'on le trouve dans nos fossés et nos étangs et dans le sol, appartient-il à une seule et même espèce ou à plusieurs? Enfin la question particulièrement importante relative à la distribution du ferment dans le sol et à la profondeur qu'il y atteint, celle de l'endroit où la réduction des sulfates, dans un sol approprié, est complète, tout cela ce sont des problèmes non-encore résolus.

UNE COURBE DE VARIATION À DEUX SOMMETS

PAR

HUGO DE VRIES.

Grâce aux travaux célèbres de Quetelet et de M. Galton, la méthode statistique s'est depuis longtemps imposée dans l'étude de la variabilité, au moins sur le terrain anthropologique. C'est dans les dernières années seulement qu'elle a commencé à s'étendre aux domaines de la zoologie et de la botanique.

Il s'est montré que la loi de Quetelet et Galton s'applique également aux animaux et aux plantes. Mais d'un autre côté, il a surgi dès l'abord des exceptions ou des écarts de la règle générale qui, s'ils n'étaient pas complètement inconnus en anthropologie, viennent seulement d'acquérir à présent leur pleine signification [1]).

Parmi ces exceptions, on peut citer par exemple les *courbes de variation dédoublées* et les *demi-courbes*. Les premières sont à deux sommets. M. Bateson, qui les a découvertes chez des animaux, les appelle *dimorphes*, proposant d'appeler *monomorphes* les courbes ordinaires ou à sommet unique [2]). Les

---

[1]) Des courbes à deux sommets s'observent également chez l'homme, où on les considère comme le résultat de la fusion incomplète de types mélangés depuis plusieurs siècles. Voir Ammon. Die natürliche Auslese beim Menschen. 1893.

[2]) W. Bateson and H. H. Brindley. On some cases of Variation in Secondary sexual Characters, in *Proceedings Zool Soc. London*, 1892, Part. IV. p. 585. Les mêmes faits se trouvent également rapportés dans le nouvel ouvrage de M. Bateson: Materials for the Study of Variation. London. 1894.

demi-courbes ne sont développées que d'un seul côté, et pourraient en vertu de ce fait être appelées *hémimorphes* [1]). Des courbes à plusieurs sommets ou pleiomorphes n'ont pas été, à ma connaissance, décrites jusqu'ici, mais il est probable que celles-ci non plus ne se feront plus guère attendre.

Dans les cas de variabilité ordinaire, les individus se groupent, relativement au caractère examiné, de telle manière que les écarts de la moyenne soient distribués autour de celle-ci comme autour d'un centre de densité maxima. Plus les écarts de la moyenne sont grands de part et d'autre, plus ils sont rares. Les écarts suivent la loi bien connue du calcul des probabilités.

M. Bateson découvrit chez les Insectes deux cas où la variation s'accomplissait d'une manière différente. Les individus chez lesquels le caractère examiné atteignait environ la valeur moyenne n'étaient pas les plus nombreux, mais au contraire relativement rares.

La moitié des individus venait se grouper autour d'un centre de densité maxima situé au-dessous de la valeur moyenne, tandis que l'autre moitié s'accumulait autour d'un pareil centre, supérieur à cette même moyenne. Les courbes figurées dans les ouvrages cités ont, dans chaque cas particulier, absolument l'aspect de deux courbes de variation complètes et juxtaposées; si bien qu'elles se touchent, sans nullement se recouvrir sur une étendue considérable.

Examinons d'un peu plus près chacun des deux cas. Le premier se rapporte à la forficule commune (*Forficula auricularia*), savoir à la pince que les mâles portent à l'extrémité postérieure du corps. Il y a des formes à pince très-longue, d'autres à pince extrêmement courte. Chez 583 individus récoltés sur les îles de Farne près de la côte du Northumberland, la longueur minima observée fut de 2,5 mm., la longueur maxima de 9 mm.

[1]) Les demi-courbes Galtoniennes, comme indice de variation discontinue. *Arch. Néerl.* T. XXVIII, p. 442.

Les formes moyennes, présentant une longueur d'environ 5 mm., étaient extrêmement rares; au contraire, les formes à pinces longues de 3,5 mm., et d'autres dont les pinces avaient 7 mm. de longueur, étaient les plus nombreuses. Les autres valeurs venaient se distribuer autour de chacune de ces deux-ci suivant les règles bien connues. Il y a donc évidemment deux formes, mais vivant simultanément sur ces îles et mélangées l'une à l'autre. En d'autres endroits il peut y avoir un mélange analogue, mais on peut aussi rencontrer l'une des formes à l'exclusion de l'autre. C'est ainsi que dans un jardin à Cambridge il n'y avait presque que des individus à courte pince; ainsi encore dans un jardin aux environs de Durham. Il resterait encore à examiner si la forme à longue pince se rencontre isolément.

Le deuxième exemple connu nous est fourni par un coléoptère javanais à grande corne (*Xylotrupes Gideon*). Les dimensions de cet organe furent mesurées chez 342 mâles; la longueur fut trouvée osciller entre 0,4 et 2,4 cm. C'est précisément au milieu, vers 1,4 cm., que la courbe présente sa dépression la plus profonde, tandis qu'à droite et à gauche de cet endroit on observe deux courbes de variation en apparence complètement indépendantes l'une de l'autre. Il y a donc une forme à courte et une à longue corne. Il n'y eut pas moyen de découvrir une raison quelconque à cette différence.

M. Weldon a décrit un cas de dédoublement analogue de la courbe de variation en deux autres pour la largeur de la carapace frontale chez le *Carcinus moenas* [1]). Mais ici M. Giard trouva que l'un des sommets de la courbe de M. Weldon provient d'individus déformés par le parasite *Portunion moenadis* Le deuxième sommet de la courbe seul serait donc normal [2]). M. Giard fait remarquer que de pareils cas de

[1]) W. F. R. Weldon. *Proceed. Royal Soc. of London.* T. LIV. p. 313.

[2]) A. Giard. Sur certains cas de dédoublement des courbes de Galton, dus au parasitisme, et sur le dimorphisme d'origine parasitaire. *Comptes rendus.* T. CXVIII. Avril 1894 p. 870.

dimorphisme parasitaire sont loins d'être rares, et que, traités d'après la méthode statistique de Quetelet et Galton, ils donneraient évidemment naissance à des courbes à double sommet. L'auteur croit même que chez les forficules, dans les cas étudiés par M. Bateson, des parasites exercent leur influence. En effet, les Grégarines sont abondamment répandues chez ces animaux, et peuvent provoquer un avortement assez considérable des caractères sexuels secondaires.

Il n'y a pas de doute qu'une étude plus approfondie de ces phénomènes fera connaitre une quantité de courbes dédoublées provoquées par des parasites. Mais il y a d'autres cas, comme M. Giard le dit explicitement, où les causes du dimorphisme sont d'autre nature. Il faut songer ici avant tout à des différences de race, comme étant théoriquement les plus importantes.

Tout ceci considéré, il m'a semblé n'être pas sans importance de publier une courbe à deux sommets que j'avais déjà découverte en 1892. En effet, il ne s'agit pas ici de parasitisme, mais évidemment d'une différence de race que l'on peut directement fixer par sélection. J'avoue que mes expériences de culture dans ce sens ne sont pas encore tout à fait terminées, et je me propose de les reprendre d'une manière plus générale. Cependant cette découverte ouvre la voie à d'autres découvertes analogues, et je ne puis que recommander l'étude des courbes dédoublées à ce point de vue.

L'objet de mes recherches à été le nombre des demi-fleurons du capitule chez le *Chrysanthemum segetum*, une Composée commune dans nos champs.

Déjà M. F. Ludwig a publié sur le nombre des demi-fleurons des Composées un travail statistique important [1]),

---

[1]) Prof. Dr. F. Ludwig, Botanische Mittheilungen. Die konstanten Strahlencurven der Kompositen und ihre Maxima. Mit einer Tafel. *Schriften der naturf. Ges zu Danzig.* N. F. Bd. VII. Heft 3. 1890.

dans lequel il a fait pour une série d'espèces de longs dénombrements. Une planche ajoutée au travail représente les courbes obtenues. Elles montrent au premier coup d'œil leur concordance avec la loi de Quetelet et Galton, sont sensiblement symétriques dans leur trajet général et à sommet unique, par conséquent complètement normales. Cependant un examen plus détaillé montre l'existence de plusieurs maxima secondaires moins prononcés, qui ne disparaissent pas alors même que l'on fait le dénombrement de plusieurs milliers de capitules, mais demeurent au contraire bien constants, et sont donc caractéristiques pour les espèces examinées. Ce que l'auteur rapporte au sujet de ces maxima secondaires conduit à certaines idées qui, au point de vue de l'unité des propriétés héréditaires, sont d'une haute valeur théorique.

La position du sommet principal chez les différentes espèces a de l'importance pour l'appréciation des résultats de mes expériences. Voici les exemples cités par l'auteur. Le sommet de la courbe des demi-fleurons du capitule était situé: pour le *Senecio Fuchsii* en 5, pour les *Anthemis arvensis* et *Achillea Ptarmica* en 8, pour *l'Anthemis Cotula* en 13, pour les *Chrysanthemum inodorum* et *C. Leucanthemum* en 21. Or les nombres 5, 8, 13 et 21 représentent une partie de la série bien connue de Braun, relative à la phyllotaxie [1]). Il doit donc y avoir ici une loi de développement déterminée. Ou en d'autres termes, d'après notre nomenclature actuelle, il faut y voir un indice de variation discontinue, tandis que les nombres intermédiaires, appartenant aux autres ordonnées de chaque courbe spéciale, sont l'expression de variations continues.

Je puis confirmer par expérience personnelle cette importante découverte. Des dénombrements répétés dans mes cultures me donnèrent également 5 comme sommet de la courbe chez le *Bidens grandiflora*, 8 pour le *Coreopsis tinctoria*, 21 environ

---

[1]) Dans cette série chaque nombre est égal à la somme des deux précédents, p. ex. $5 + 8 = 13$; $8 + 13 = 21$.

pour le *Madia elegans*. M. Ed. Verschaffelt trouva également le nombre 13 pour le sommet de la courbe chez l'*Anthemis Cotula* [1]), récolté aux environs d'Amsterdam, près Hilversum, c'est-à-dire en une région bien différente de celle où M. Ludwig a pris ses matériaux.

Les courbes de M. Ludwig sont monomorphes et la position du sommet est caractéristique pour les espèces. Les nombres 5, 8, 13, 21 sont donc des caractères spécifiques; les écarts de ces nombres types obéissent d'une manière générale aux lois de la variation continue.

Je viens de signaler qu'en 1892 je découvris dans mes cultures de *Chrysanthemum segetum* une courbe à deux sommets, dimorphe. Ce que cette courbe offre de remarquable, c'est que ses deux sommets correspondent exactement à deux nombres de la série de M. Ludwig. L'un de ces sommets correspondait à 13, l'autre à 21 demi-fleurons. Le premier est identique au caractère spécifique de l'*Anthemis Cotula*, le deuxième à celui des deux autres espèces de *Chrysanthemum* citées par M. Ludwig, les *C. Leucanthemum* et *inodorum*. Des caractères spécifiques de Composées ordinairement séparés se trouvaient donc apparaître, dans mon jardin d'expériences, chez la même espèce et dans la même culture.

Cette circonstance seule suffit déjà à écarter toute idée d'un parasite provoquant le dédoublement de la courbe. Il y a évidemment ici une différence de race. Il doit exister deux races de *Chrysanthemum segetum*, dont l'une possède le même nombre de demi-fleurons que les autres espèces de *Chrysanthemum* citées, tandis que l'autre présente le caractère spécifique de l'*Anthemis Cotula*.

Mon expérience n'avait, on le conçoit, pas été entreprise dans l'espoir de découvrir une courbe à deux sommets, mais

---

[1]) Ed. Verschaffelt. Ueber graduelle Variabilität von pflanzlichen Eigenschaften. *Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft*. Bd. XII, p. 350.

dans un tout autre but. Le phénomène ne fut découvert que lorsque les nombres furent notés pour la sélection ultérieure. Comme dans cette sélection les individus à plus de treize demi-fleurons dans le capitule primaire furent éliminés, je ne pus fixer plus tard que l'une des deux races supposées. C'est par hasard celle donc le caractère spécifique n'est pas identique à celui des *C. Leucanthenum* et *C. inodorum*. Je me réserve, par une répétition de mon expérience et une sélection de l'autre race soupçonnée, de démontrer l'existence réelle de celle-ci. [1])

Mes recherches ont toutefois complètement démontré l'existence d'une race à courbe des demi-fleurons monomorphe. Les graines récoltées en 1892 sur les reproducteurs à 13 demi-fleurons donnèrent en 1893 une génération possédant une courbe monomorphe. Le deuxième sommet avait complètement disparu.

Après ce court résumé, je me propose de communiquer les détails de l'expérience.

L'hiver de 1891—1892, je reçus par l'échange des graines des jardins botaniques des semences de *Chrysanthemum segetum* d'environ 20 établissements différents. Ces divers échantillons furent mélangés et semés le 7 mai 1892. Il y avait en tout 10 cm^3. de graines, mais la plupart d'un faible pouvoir germinatif. Quand au mois de juillet les plantes commencèrent à fleurir, je me trouvai en possession d'environ une centaine d'individus, la plupart vigoureux.

La génération obtenue était donc le résultat d'un mélange; et il n'est pas impossible que les deux races qui apparurent plus tard provenaient de sources différentes. Je me propose

[1]) *Note de l'auteur.* Cette sélection a été effectuée en 1895 et les graines des individus à 21 demi-fleurons dans le capitule primaire ont été récoltées pour être semées l'année prochaine.

donc, quand je répéterai l'expérience, de semer séparément les graines de provenance diverse. [1])

Pendant la floraison, j'ai commencé par construire la courbe des demi-fleurons, non pour les capitules différents, mais pour les individus. L'individu se trouvait représenté par le nombre des demi-fleurons dans le capitule terminal de la tige principale. Ce capitule s'ouvre presque sans exception le premier et présente chez les individus moyens le même nombre ou sensiblement le même nombre de demi-fleurons que la plupart des autres capitules. Chez les individus plus riches en demi-fleurons il arrive souvent que le capitule terminal en offre un nombre un peu plus grand que la moyenne des autres.

J'avais en tout 97 plantes en fleurs. Les deux colonnes horizontales suivantes donnent le nombre des demi-fleurons dans le capitule terminal de leur tige principale. La colonne supérieure renferme le nombre de fleurs ligulées par capitule; l'inférieure donne le nombre correspondant d'individus dont le capitule primaire possède le nombre de demi-fleurons supérieur correspondant.

Courbe des demi-fleurons pour 1892.

Demi-fleurons:	12	13	14	15	16	17	18
Individus:	1	14	13	4	6	9	7
Demi-fleurons:	19	20	21	22			
Individus:	10	11	20	1.			

La courbe correspondant à ces nombres se trouve représentée fig. 1. Elle présente nettement deux sommets, dont chacun correspond au caractère spécifique d'une des Composées citées ci-dessus (13 pour l'*Anthemis Cotula*, 21 pour les *Chrysanthemum* spp.).

En opérant la sélection, j'ai arraché conformément au but que je me proposais alors, aussitôt après avoir compté ses

[1]) Cette séparation n'a pas confirmé l'hypothèse émise dans le texte (Août 1895).

demi-fleurons, chacun des individus qui en avait plus de 13. Quand j'eus complété mes dénombrements et que la forme de la courbe devint visible, il ne me restait donc plus que les individus à 12 et 13 demi-fleurons. Une pareille manière de procéder réclame beaucoup moins de temps que si l'on voulait marquer séparément chacun des individus. On peut d'autre part procéder tous les jours au dénombrement sur des individus dont le capitule primaire est en train de s'ouvrir. On empêche ainsi les individus qui doivent être éliminés de féconder les autres.

Peu de temps après que cette sélection eût été accomplie, les reproducteurs se mirent à fleurir abondamment. Je comptai encore le nombre des demi-fleurons des capitules portés par les axes latéraux, et en ayant plus de 13, afin de voir si le deuxième sommet apparaîtrait peut-être encore. Il y avait en

Fig. 1.



Chrysanthemum segetum. Semis mélangé. Courbe des demi-fleurons dans le capitule primaire de 97 individus en 1892. Les nombres de la rangée supérieure indiquent le nombre des demi-fleurons, ceux de la rangée inférieure celui des individus (fournissant les ordonnées) présentant ce nombre de demi-fleurons.

tout 101 capitules. Le résultat se trouve rassemblé dans le tableau suivant, disposé comme ci-dessus. Le sommet de la courbe situé sur 13 n'a toutefois pas été porté dans le tableau. Je n'ai pas compté, mais simplement taxé le nombre des capitules à 13 demi-fleurons.

Courbe des reproducteurs de 1892.

Demi-fleurons:	13	14	15	16	17	18
Capitules:	—	49	18	17	7	5
Demi-fleurons:	19	20	21	22		
Capitules:	1	3	1	0		

Les individus choisis pour en récolter les graines ne montraient donc pas le maximum en 21. Le recensement que je viens de relater fut terminé le 10 août. Il y eut encore plus tard sur ces plantes un nombre assez grand de capitules qui s'ouvrirent, mais ceux-ci devinrent de plus en plus petits et débiles. En même temps la variabilité diminua, c'est-à-dire qu'il y eut de moins en moins de capitules à nombreux demi-fleurons qui prirent naissance, jusqu'à ce que finalement presque tous les plus jeunes capitules n'en montrèrent plus que 13 ou 14.

Parmi tous ces capitules je n'en trouvai qu'un seul à 11 demi-fleurons, et pas un seul à 10 ou moins de 10.

Je récoltai en septembre les graines des reproducteurs; ils donnèrent ensemble environ 30 cm^3. de graines, qui furent conservées mélangées entre elles, et dont la moitié environ servit aux semis de l'année suivante (1893).

J'obtins en juillet de cette année 162 plantes en floraison. Je procédai au dénombrement des demi-fleurons dans leurs capitules terminaux et j'obtins ainsi, pour chacun des individus, une valeur numérique. Ces nombres sont rassemblés, d'après le schéma déjà employé ci-dessus, dans le tableau suivant:

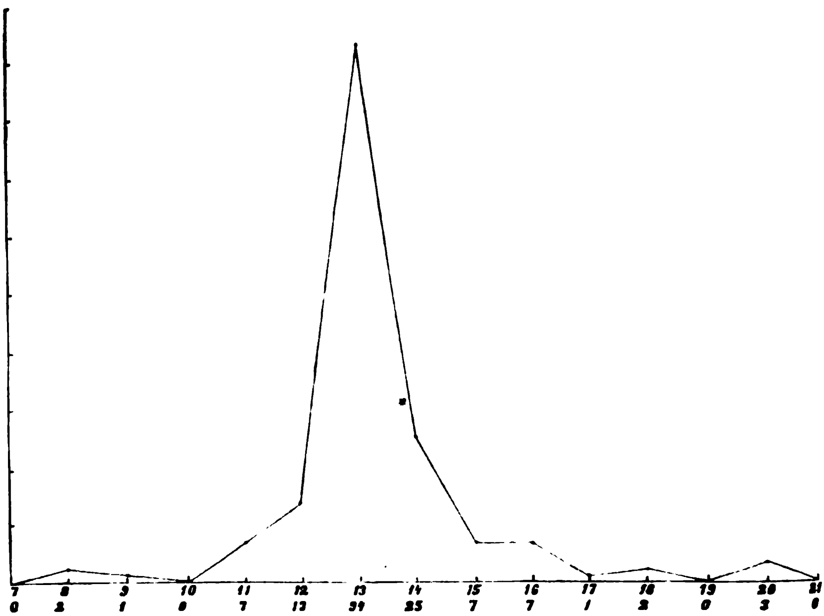
Courbe des des demi-fleurons en 1893.

Demi-fleurons:	8	9	10	11	12	13
Individus:	2	1	0	7	13	94
Demi-fleurons:	14	15	16	17	18	19
Individus:	25	7	7	1	2	0
Demi-fleurons:	20	21				
Individus:	3	0				

La courbe correspondant à ces résultats numériques se trouve représentée fig. 2. On voit qu'elle n'offre absolument qu'un sommet unique. Ce n'est plus la courbe de races mélangées mais celle d'une race pure. Son sommet coïncide avec celui de 1892, et se trouve en 13, la valeur caracteristique de l'*Anthemis Cotula*, comme nous l'avons déjà vu à plusieurs reprises.

Des individus à 21 demi-fleurons dans le capitule primaire font défaut; la deuxième race dont l'existence avait été soupçonnée en 1892 a donc ici complètement disparu. Il est remarquable ensuite que le sommet demeuré constant est bien plus nettement situé en 13, c'est-à-dire que la courbe est devenue bien plus étroite et plus fortement ascendante.

Fig. 2.



Chrysanthemum segetum. Semis après sélection des plantes à 13 demi-fleurons. Courbe des fleurs ligulées dans les capitules terminaux de 162 individus en 1893. La colonne supérieure donne le nombre des demi-fleurons; l'inférieure celui des individus (fournissant les ordonnées) présentant ce nombre de demi-fleurons.

Les trois individus à 8 et 9 demi-fleurons étaient débiles; ils furent arrachés. J'éliminai encore quelques individus débiles à 11 et 12 demi-fleurons. Il me resta comme reproducteurs les plantes vigoureuses présentant les mêmes nombres; il y en avait une à 11 et 10 à 12 demi-fleurons dans le capitule terminal. Toutes les plantes à 13 demi-fleurons ou davantage furent arrachées, sans leur laisser le temps de continuer à fleurir.

Les reproducteurs choisis furent peu de temps après la sélection soumis à un examen détaillé. A cet effet je comptai le nombre des demi-fleurons de leurs capitules, lorsqu'ils en avaient ouvert deux ou trois. J'obtins ainsi, de la même manière que précédemment, le tableau que voici:

Reproducteurs en 1893.

Demi-fleurons:	10	11	12	13	14.
Capitules:	1	1	3	12	1.
Demi-fleurons:	15	16	17	18	19.
Capitules:	3	1	2	2	1.

Cela fait en tout 27 capitules portés par des axes latéraux, dont environ la moitié présenta le nombre correspondant au sommet de la courbe. Quant au maximum de 21, il avait ici complètement disparu.

Je répétai le dénombrement le 8 août, en n'y comprenant pas les capitules déjà relevés dans le tableau précédent. De même que l'année précédente, la variabilité se montra considérablement diminuée. Il n'y avait plus que des capitules à 12, 13 et 14 rayons. Le dénombrement donna ce qui suit.

Reproducteurs en l'automne de 1893.

Capitules à	12	demi-fleurons		6
„ „	13	„	„	65
„ „	14	„	„	10

Ici encore le sommet de la courbe se trouvait correspondre avec une plus grande netteté à 13 que l'année précédente, où les capitules à 14 demi-fleurons étaient encore relativement nombreux.

Je récoltai séparément les graines de ces onze plantes. Je semai en 1894 les graines de trois de ces plantes, dont le capitule terminal avait 12 rayons, afin de contrôler d'autant mieux la pureté de la race obtenue. Je semai les graines des trois plantes-mères sur trois parterres différents; chacun de ces parterres avait environ 2 mètres carrés de surface.

En juillet, quand les capitules terminaux commencèrent à fleurir, j'obtins ainsi de nouveau pour chaque individu une valeur numérique, pouvant lui servir de caractère. Le recensement fut fait séparément pour chacun des trois parterres, et j'obtins ainsi une série de nombres (une courbe) pour chacune des trois familles. Les nombres obtenus, rassemblés de la manière ordinaire, sont les suivants; les chiffres I, II, III indiquent les trois familles:

Courbes des demi-fleurons de trois familles en 1894:

Demi-fleurons:		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21.
Individus:	I	0	0	1	10	**59**	18	2	3	4	0	0	2	1.
„	II	0	1	4	11	**89**	11	5	0	0	2	1	0	0.
„	III	1	2	3	10	**73**	21	1	2	0	0	0	0	0.
Somme	I—III	1	3	8	31	**221**	50	8	5	4	3	1	2	1.

Le nombre des individus s'élevait donc dans chacune des trois familles à

I.	II.	III.	Somme.
101	124	113	338.

On le voit, les courbes des demi-fleurons sont de nouveau à sommet unique. Leur sommet se trouve, comme en 1893, en 13. Elles sont également tout aussi fortement ascendantes qu'en cette même année. Les trois familles ne diffèrent entre elles que dans les limites des erreurs d'observation ordinaires. Toute trace du deuxième sommet primitif fait encore défaut à présent.

On pourra comparer plus exactement les résultats de 1893

et 1894, en procédant, comme le fait M. Galton, d'après la valeur moyenne et l'amplitude de la variation. M. Galton appelle valeur moyenne celle que la moitié des individus n'atteint pas et que l'autre moitié dépasse. Cela suppose il est vrai que la variation se fait d'une manière absolument continue, et n'ait pas lieu par degrés, comme le veut ici la nature du caractère étudié. La valeur moyenne a donc été calculée par interpolation; elle ne doit pas être un nombre entier [1]). C'est ainsi que je trouvai ce qui suit.

Valeur médiane de Galton.

en 1893	13,1
en 1894	13,1 ;

c'est-à-dire exactement la même valeur.

L'amplitude de la variation se mesure d'après M. Galton en déterminant l'importance sur la courbe du groupe moyen des individus, comprenant la moitié de l'ensemble.

La distance à la valeur moyenne des deux limites de ce groupe se détermine encore par interpolation. Dans une courbe symétrique ces deux valeurs sont évidemment égales entre elles. L'une des limites est dépassée exactement par un quart des individus dans un sens; et il en est de même de la deuxième limite dans l'autre sens. Ces valeurs sont nommées par M. Galton les valeurs quartiles. J'ai trouvé ce qui suit.

Valeur quartile de Galton.

	Q_1	Q_2
en 1893	0,4	0,6
en 1894	0,4	0,4.

La différence est insignifiante. En d'autres termes, les courbes de 1893 et 1894 ont la même inclinaison. Comme de plus leurs sommets occupent précisément la même position, elles

[1]) Cela me conduirait trop loin de donner ici le raisonnement complet. Je renvoie à l'ouvrage de M. Galton, Natural Inheritance. Voir aussi Verschaffelt. *Ber. d.d. bot. Ges. l.c.*

se recouvriraient exactement, si elles étaient dessinées à la même échelle. La fig. 2 peut donc s'appliquer aussi à la courbe de 1894.

Les valeurs précédentes permettent de calculer la valeur $V = \frac{Q}{M}$, employée par M. Verschaffelt Si l'on prend pour valeur de Q la moyenne des nombres précédents, on trouve

$$V = \frac{0,45}{13,1} = 0,034.$$

Si l'on compare ce nombre à la valeur donnée par M. Verschaffelt pour la courbe des demi-fleurons de l'*Anthemis Cotula* [1]) et la valeur correspondante pour le *Coreopsis tinctoria*, déduite de mes cultures de 1893 [2]), on obtient la liste suivante:

Anthemis Cotula	$V = \frac{1}{13} = 0,077$
Coreopsis tinctoria	$V = \frac{0,4}{8,1} = 0,049$
Chrysanthemum segetum	$V = \frac{0,45}{13,1} = 0,034.$

Résumé.

1. Un mélange de graines de *Chrysanthemum segetum*, de diverse provenance, a fourni des plantes dont la courbe du nombre des demi-fleurons dans le capitule terminal de la tige primaire était une courbe *à deux sommets* (fig. 1).

2. Les deux sommets de cette courbe étaient situés sur les nombres 13 et 21, et correspondent donc aux sommets des courbes à sommet unique d'autres espèces de Composées (*Anthemis*, *Chrysanthemum Leucanthemum*).

---

[1]) *l. c.* p. 354.

[2]) *Ber. der Deutschen bot. Ges.* Bd. XII, p, 200.

3. Les caractères spécifiques de deux espèces voisines se trouvaient donc mélangées ici dans une seule et même espèce.

4 Ces faits conduisent à soupçonner l'existence de deux races du *Chrysanthemum segetum*, dont l'une serait à 13, l'autre à 21 demi-fleurons Ces nombres varieraient alors d'une manière continue, dans les deux races, suivant la loi de Quetelet et Galton. En semis mélangé les deux courbes se recouvriraient partiellement et provoqueraient ainsi la présence de deux sommets, le dimorphisme.

5. Les deux formes doivent pouvoir être séparées par la sélection et amenées à se reproduire comme des races pures. C'est ce que j'ai fait pour la race à treize demi-fleurons [1]) Elle m'a fourni déjà dans la génération suivante (1893) une courbe de variation à sommet unique, symétrique, par conséquent normale (fig. 2). Le sommet se trouvait exactement en 13 (valeur médiane d'après M. Galton = 13,1).

6. Cette race se conserva dans la génération suivante (1894) avec une constance parfaite, et avec la même variation continue.

7. Les courbes des demi-fleurons de M. Ludwig sont il est vrai à sommet unique, monomorphes, mais montrent des maxima secondaires, dont les positions correspondent aux caractères spécifiques d'espèces voisines; on pourrait d'après les résultats precédents s'attendre à ce qu'ils correspondent peut-être à des races secondaires cachées. Si cette hypothèse était reconnue exacte par des expériences de sélection, on se trouverait peut-être avoir entre les mains les matériaux propres à étudier expérimentalement une „espèce naissante".

---

[1]) J'ai commencé en 1895 la même expérience pour la deuxième race; voir page 284.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

Sciences exactes et naturelles.

OBSERVATIONS ET EXPÉRIENCES SUR LE CŒUR SUSPENDU

TROISIÈME MÉMOIRE.

SUR LA SIGNIFICATION, POUR LE RHYTHME CARDIAQUE, DE LA PHASE RÉFRACTAIRE ET DU REPOS COMPENSATEUR.

PAR

Th. W. ENGELMANN.

Les partisans de l'ancienne doctrine, qui considère le système nerveux et ganglionnaire du cœur comme l'agent du rhythme cardiaque, ont fréquemment invoqué dans ces dernières années, à l'appui de leurs vues, des différences, réelles ou prétendues, entre les phénomènes de la pointe du cœur et ceux du ventricule entier. La première ne renferme pas de ganglions, le deuxième en possède. Une différence de cette nature existerait par exemple dans le repos compensateur découvert par M. Marey, que l'on donne comme caractéristique du cœur muni de ganglions. J'ai toutefois conçu des doutes au sujet de la valeur démonstrative réelle des faits invoqués à l'appui de cette affirmation, et j'ai entrepris en conséquence une étude expérimentale du sujet, dont les résultats seront exposés dans les pages suivantes.

En 1876, lors de ses recherches bien connues relatives à l'action sur le cœur d'excitations électriques, M. Marey [1]) avait démontré que la sensibilité du ventricule en pulsation

[1]) J. E. Marey. Des excitations artificielles du cœur. *Travaux du laboratoire de* M. Marey. 2e année 1875, p. 63.

spontanée pour une excitation électrique artificielle diminue pendant chaque systole ventriculaire, pour s'accroître de nouveau pendant la diastole suivante. Il avait en même temps remarqué que l'application d'une excitation artificielle n'influe pas sur le nombre total des systoles. Si, en effet, il en résultait une systole supplémentaire, la contraction spontanée suivante du ventricule était retardée du même espace de temps dont la systole additionnelle avait précédé la fin de la période cardiaque normale, dans laquelle tombait l'excitation artificielle. „Après chaque systole provoquée il se produit un repos compensateur qui rétablit le rhythme du cœur un instant altéré". Ce „repos compensateur", dans lequel M. Marey voyait un important „corollaire de la loi d'uniformité du travail du cœur", M. Dastre l'a étudié de plus près [1]). Il se proposait de déterminer s'il repose sur une propriété particulière ou de la substance musculaire ou du système nerveux ganglionnaire du cœur. A cet effet, M. Dastre a examiné l'influence d'excitations artificielles sur la pointe du cœur isolée en remplaçant les excitations ventriculaires normales par des courants d'induction intermittents très-rapides, qui firent entrer la pointe du cœur, au moins pour quelque temps, en pulsation périodique régulière. Par renforcement momentané des courants d'induction excitateurs, il y eut de temps en temps addition d'une excitation supplémentaire. Suivant la phase du cycle cardiaque dans laquelle tombait cette excitation, il y avait une action visible ou bien il n'y avait pas d'action. S'il se produisait une systole ventriculaire additionnelle, le repos compensateur faisait défaut, contrairement à ce qui s'observe dans le cœur en pulsation spontanée. M. Dastre en conclut que „la loi d'uniformité du rhythme est une propriété de l'appareil ganglionnaire du cœur".

Les expériences de M. Dastre ont été récemment reprises

---

[1]) A. Dastre. Recherches sur les lois de l'activité du coeur. Paris 1882.

par M. Kaiser avec une résultat analogue [1]) „Si l'on fait entrer la pointe du cœur, dit M. Kaiser (l. c. p. 287) en pulsation spontanée par un des moyens dont on dispose, on peut par des excitations électriques ou mécaniques superposées provoquer une contraction supplémentaire; on n'observe jamais ènsuite de prolongation de la pause, tandis que dans le cœur muni de ganglions toute contraction supplémentaire est régulièrement suivie d'une pause prolongée".

M. Kaiser voit dans ce phénomène, de même que M. Dastre, une preuve du fait que le rhythme de la contraction ventriculaire normale ne peut s'expliquer par les propriétés de la substance musculaire seule, mais qu'il lui faut le concours d'un système nerveux et ganglionnaire dans le ventricule.

Je montrerai dans la suite de ce travail que l'exposition des faits, telle qu'elle est donnée par MM. Dastre et Kaiser, est incomplète, et que l'affirmation générale établie par le dernier auteur est inexacte. On peut, en effet, provoquer tout aussi bien dans la pointe de cœur isolée, malgré qu'elle soit privée de ganglions, le phénomène du repos compensateur que dans le cœur intact. On verra en outre qu'abstraction faite de cette circonstance, la conclusion de MM. Dastre et Kaiser repose sur une hypothèse inexacte. Dès lors leur démonstration en vertu de laquelle les nerfs et les ganglions devraient coopérer au rhythme cardiaque normal perd également toute valeur.

Mais avant de prouver ce que j'avance, il est nécessaire d'examiner d'un peu plus près la période réfractaire du cœur dans son ensemble; car malgré les travaux approfondis de M. Marey et de ses successeurs, les faits ne sont pas encore assez complètement connus. Je crois d'ailleurs que quelques idées fausses se sont introduites dans ce domaine, qui pourraient

---

[1]) K. Kaiser. Untersuchungen über die Rhythmicität der Herzbewegungen. II. *Zeitschrift für Biologie.* Bd. XXX, N. F. XII, 1894, p. 279.

facilement nous empêcher de pénétrer plus avant dans la connaissance de l'enchaînement mutuel des phénomenès cardiaques.

Sur la „phase réfractaire" du cœur.

On ne pourrait exactement apprécier l'effet d'une excitation artificielle sur un cœur battant régulièrement soit de lui même, soit à la suite d'une autre excitation artificielle, si l'on ne connaît exactement la série entière des modifications de l'excitabilité subies par la musculature du cœur sous l'influence de la systole, dans les conditions de l'expérience. Ce n'est pas le ventricule seul, mais encore l'oreillette qui présente un stade réfractaire, et il faudra d'abord soumettre à l'examen les deux divisions cardiaques séparément avant que l'on essaye de comprendre la manière dont travaillent ensemble l'oreillette et le ventricule.

Je commence par m'occuper des faits relatifs à *la phase réfractaire du ventricule.*

On rencontre souvent aujourd'hui l'opinion que l'excitabilité du ventricule, diminuée pendant la systole, revient déjà à sa hauteur maximum pendant que la musculature se relâche. En d'autres termes, la phase réfractaire ne se prolongerait pas au delà de la fin de la diastole. MM. Lauder Brunton et Cash[1]) ont même prétendu que l'excitabilité du ventricule diminuerait déjà dans le courant de la pause consécutive à la diastole. Cette dernière affirmation ne me semble recevoir aucun appui ni des publications déjà faites ni de mes propres recherches. Mais la première opinion, qui conduit à des conséquences douteuses, n'est elle-même pas soutenable. Cela résulte déjà des expéri-

---

[1]) T. Lauder Brunton and Theod. Cash. On the effect of Electrical Stimulations of the Frogs Heart, and its Modification by Heat, Cold and the Action of Drugs. *Proceed of the Roy. Soc. of London*, vol. XXXV, 1883. p. 455.

ences bien connues de Bowditch et Kronecker. L'intervalle de temps durant lequel la réceptivité du ventricule, diminuée par une systole, s'accroît de nouveau peut, en vertu de ces expériences, durer beaucoup plus longtemps que le relâchement du ventricule, plus longtemps même que la période cardiaque tout-entière. Le cœur battant avec sa fréquence normale ne montre il est vrai rien de ce genre, car entre la fin d'une V_d et le commencement de la V_s suivante, il n'y a pas de pause ou pas de pause suffisamment longue. Ici l'excitabilité reportée pendant la diastole à une certaine valeur s'abaisse aussitôt de nouveau sous l'influence de la nouvelle V_s. Si toutefois on amène le ventricule à ne battre qu'à de plus longs intervalles, il y a moyen de montrer que son excitabilité continue en géneral à augmenter encore après que le relâchement s'est accompli. On comprend que dans le cœur parcouru par un courant sanguin le maximum de l'excitabilité est bien plus rapidement atteint, après la fin de la systole, que dans le cœur vide de sang. Dans ce dernier cas il faut à la température ordinaire cinq secondes et davantage. Si l'on se sert, comme le fit le premier Bowditch, de la pointe d'un cœur séparée de l'organe par ligature ou par excision, et s'arrêtant d'elle-même, et qu'on l'excite à des intervalles réguliers par une secousse d'induction ou un courant brusque, on sait que de telles excitations, pour agir infailliblement, doivent être séparées l'une de l'autre par des pauses d'autant plus longues que les courants sont plus faibles. Si les pauses dépassent une certaine durée, généralement un certain nombre de secondes pour la pointe du cœur excisée, Bowditch a montré et j'ai toujours pu vérifier que la réceptivité diminue toujours un peu Cependant des excitations efficaces à de plus courts intervalles peuvent lui rendre une valeur plus élevée.

MM. Lauder Brunton et Cash n'auraient certainement pas établi leurs conclusions, s'ils avaient excité au moyen de courants encore plus faibles. Leur „minimal stimu-

lation" était sans le moindre doute une excitation encore très-intense, car la phase réfractaire pour cette excitation était déjà passée au moment du sommet de la systole.

Les auteurs anglais ont opéré sur le cœur tout entier, et non sur la pointe isolée. On pourrait donc croire qu'il résulte de cette circonstance une différence importante. D'autant plus que M. Marey, qui a également opéré sur le cœur en son entier, et reconnut et démontra aussitôt l'influence de l'intensité de l'excitation sur la durée du stade réfractaire, semble avoir vu que ce stade ne se prolonge pas ou très-peu au-delà de la fin de la systole, même quand l'excitation est peu intense. Il dit textuellement: „Si l'excitation est faible, la période réfractaire dure au moins pendant toute la phase systolique; quand l'excitation augmente de force, la phase réfractaire se réduit aux premiers instants de la systole ventriculaire et finit par disparaître tout-à-fait si l'excitation devient assez forte"

Cependant on démontre sans peine pour le cœur normal, se trouvant dans les meilleures conditions de nutrition, que l'excitabilité continue encore à s'accroître jusqu'à la fin de la diastole ou même au delà. C'est ce que m'ont montré encore des expériences sur le cœur arrêté par l'application de la ligature de Stannius, et amène, soit en place, soit après excision, à exécuter des pulsations régulières. Les différences que l'on peut observer à ce point de vue sur la pointe du cœur isolée sont simplement d'ordre quantitatif et s'expliquent suffisamment par les conditions de nutrition plus défavorables dans lesquelles se trouve dans ce cas la musculature cardiaque.

La méthode de suspension permet d'étudier ces phénomènes de la manière la plus commode. J'ai montré jadis que l'introduction d'un crochet dans la pointe du cœur, et l'enregistration continue des mouvements cardiaques sous une tension de 1—1½ gr. n'a pas d'action nuisible notable sur l'activité du cœur. Les variations de la durée des périodes cardiaques ordinaires ne s'élèvent souvent qu'à 2% à peine,

pendant une observation d'un quart d'heure, quand on évite toutes les autres influences. Et cette durée d'un quart d'heure ne doit pas être dépassée dans nos expériences. Mais des variations si faibles n'ont aucune influence sensible sur les phases successives et la durée de la variation systolique d'excitabilité du ventricule. Et s'il existait une telle influence, elle aurait été éliminée par le nombre des observations et la disposition de nos expériences.

J'ai déterminé les variations successives d'excitabité du *V* sur le cœur en place, battant spontanément. Je m'y suis pris de manière à mesurer, pour des excitations d'intensité différente, se succédant symétriquement au-dessus et au-dessous d'une ligne d'intensité moyenne, l'intervalle après lequel la réceptivité du *V* était revenue, mesuré à partir du début d'une systole spontanée. J'excitai à cet effet le *V* en pulsation spontanée, dans le voisinage de la pointe, pendant cinq minutes environ, à des intervalles constants de 4—10 secondes d'habitude, au moyen d'une secousse d'induction. Suivant la phase dans laquelle l'excitation tombe, ce qui resta entièrement abandonné au hasard, elle n'eut pas de résultat (groupe A), ou provoqua une systole „supplémentaire" (groupe B). Les mouvements cardiaques furent enregistrés sur la surface cylindrique noircie du kymographe, se mouvant avec un vitesse d'environ 15—20 mm. Les moments d'excitation furent inscrits au-dessous ainsi que le temps en vibrations de diapason de $^1/_{10}''$. Je déterminai ensuite pour chaque excitation isolée l'intervalle *t* qui la séparait du début de la systole spontanée immédiatement précédente. Comme le nombre des expériences dans chaque série était considérable (50 et davantage), les maxima de *t* dans le groupe A devaient en général être égaux ou du moins très-peu différents des minima de *t* dans le groupe B. Si le nombre des expériences d'une série était si grand que l'on pourrait admettre qu'elles se distribuent uniformément sur les diverses phases de la période cardiaque, la mesure de chacune des observations particulières, qui est si longue,

serait superflue. Le rapport du nombre des cas A à celui des cas B donnerait le rapport de la durée de la phase réfractaire à la durée de la période cardiaque. Comme cette dernière est connue, on aurait d'emblée la valeur absolue de la première.

C'est ainsi que dans un cas particulier, où la durée T des périodes spontanées variait entre 1,36 et 1,38″, celle des V_s entre 0,70 et 0,72″, celle des V_d entre 0,19 et 0,20″, et où les excitations artificielles se succédaient à des intervalles de 9″, je trouvai les valeurs qui suivent:

Tableau I.

1) Excitation la plus faible (intens. = 300); 69 expériences:
   - A. Pas d'effet (60 cas), quand *t* est plus petit que 1,09″ (1,08 max.);
   - B. Efficace (9 cas), quand *t* est plus grand que 1,09″ (1,10 min.).
2) Excitation d'intensité moyenne; (500) 53 expériences:
   - A. Pas d'effet (30 cas), quand *t* est plus petit que 0,67″ (0,66 max.).
   - B. Efficace (23 cas), quand *t* est plus grand que 0,67″ (0,68 min.).
3) Excitation forte (700); 46 expériences:
   - A. Pas d'effet (19 cas), quand *t* est plus petit que 0,59″ (0,58 max.);
   - B. Efficace (27 cas), quand *t* est plus grand que 0,65″ (0,66 min.).

Quelle que fût l'intensité de l'excitation, l'effet fut toujours nul quand l'excitation précédait immédiatement (de 0,05″ tout-au-plus) le début d'une systole spontanée. Il est évident qu'ici le processus d'excitation spontanément provoqué était déjà en train de s'accomplir.

Il résulte donc des expériences précédentes que la réceptivité du ventricule disparaît immédiatement avant le

début de la systole, au commencement du stade d'excitation latente, ne revient que très-peu de temps avant le commencement de la diastole, et continue alors à s'accroître au moins 0,2″ encore après la fin de la diastole. Si la durée des périodes spontanées et surtout celle de la pause avait été plus longue encore, peut-être aurait-on pu démontrer que l'augmentation de la sensibilité dure plus longtemps encore quand on emploie des excitations encore plus faibles. Dans tous les cas, — et c'est ce qui pour le moment nous intéresse le plus — dans le cœur battant normalement, parcouru par un courant sanguin, l'excitabilité du ventricule n'est pas revenue déjà pendant la diastole à la valeur qu'elle pourrait atteindre, si une nouvelle excitation ne venait aussitôt la déprimer de nouveau.

Il ne s'agit pas ici d'une particularité du cœur muni de ses ganglions. C'est ce qu'ont montré des expériences sur la pointe du cœur excisée. J'en citerai un exemple typique. La pointe du *V* fut mise en pulsation, à des intervalles réguliers de 5″, par une secousse d'induction de fermeture à laquelle je fis succéder, au bout d'un temps variable (*t*), une secousse d'induction d'ouverture. Celle-ci n'eut de nouveau, suivant la phase dans laquelle elle tomba, ou aucun effet (groupe A), ou bien elle provoqua une systole (groupe B). La durée des V_s fut du commencement à la fin de l'expérience d'environ 0,55″; celle des diastoles d'environ autant.

Voici les résultats obtenus:

Tableau II.

1) Secousse d'induction d'ouverture faible (int. = 100).
   A. Pas d'effet, quand *t* est inférieur à 1,10″ (max. 1,09″).
   B. Efficace, quand *t* est supérieur à 1,10″ (min. 1,11″).
2) Secousse d'ouverture d'intensité moyenne ($i = 300$).
   A. Pas d'effet, quand *t* est inférieur à 0,61″ (max. 0,60″).
   B. Efficace, quand *t* est supérieur à 0,61″ (min. 0,62″).

3) Secousse d'ouverture forte ($i = 600$).

A. Pas d'effet, quand t est inférieur à 0,42″ (max. 0,41″).

B Efficace, quand t est supérieur à 0,40″ (min. 0,41″).

4) Secousse d'ouverture d'intensité moyenne ($i = 300$).

A. Pas d'effet, quand t est inférieur à 0,64″ (max. 0,63″).

B Efficace, quand t est supérieur à 0,64″ (min. 0,65″).

5) Secousse d'ouverture faible ($i = 100$).

A. Pas d'effet, quand t est inférieur à 1,41″ (max. 1,40″).

B. Efficace, quand t est supérieur à 1,39″ (min. 1,40″).

L'expérience montre en même temps qu'avec le temps le retour de l'excitabilité diminuée par la systole se fait plus lentement. L'excitation la plus faible, qui d'abord s'était montrée efficace déjà 1,10″ après le début de la systole, c'est-à-dire vers la fin de la diastole, n'était plus suivie d'effet vers la fin de l'expérience (15 minutes plus tard) qu'au bout de 1,40″, c'est-à-dire 0,3″ environ après que les V_d avaient pris fin.

Un autre résultat se dégage encore de mes expériences, relativement à la durée de la phase réfractaire. Il mérite d'autant plus un examen plus attentif qu'il semble être absolument en désaccord avec ce que disent MM. Marey, Dastre et Kaiser. Il s'agit de la durée du stade d'excitation latente du ventricule, quand l'excitation est directe et provoquée par des courants électriques au cours de la systole et de la diastole.

Comme nous l'avons déjà vu, M. Marey a vu sous l'influence d'excitations suffisamment fortes, et très-bien par exemple quand la température du cœur est rendue plus élevée, le stade réfractaire disparaître complètement. Si bien que déjà une secousse d'induction intervenant au début d'une V_s spontanée a pu provoquer une systole. Mais celle-ci n'a jamais commencé que quand la systole en train de s'accomplir était terminée, parfois même à la fin de la diastole seulement La durée de l'excitation latente était donc d'autant plus considé-

rable que l'excitation intervenait plus longtemps avant la fin de la systole. Elle pouvait sans le moindre doute, dans le cœur chauffé, s'élever comme le montrent les courbes ajoutées au travail, à plus de 0,5″, depuis le début de la systole jusqu'à la fin de la diastole.

La durée du stade latent dépend d'ailleurs, d'après M. Marey, quelle que soit l'intensité de l'excitation, de la phase dans laquelle tombe cette dernière. Cela a lieu de telle sorte que même pour des excitations qui interviennent pendant la diastole, la durée est d'autant plus longue que l'excitation précède davantage la fin de la diastole. Il dit: „Le retard va toujours en diminuant à mesure que le cœur est excité dans une phase plus avancée de sa diastole." Finalement le stade latent devient „presque nul".

Il n'est pas permis de douter de l'exactitude de ce que rapporte M. Marey. D'autant plus que ses paroles sont étayées par des cardiogrammes qui ne paraissent pas admettre d'explication différente de celle donnée par l'auteur. Mais il serait simplement erroné, à mon avis, de croire qu'il s'agit ici de phénomènes particuliers à la musculature ventriculaire comme telle. On peut circonscrire l'excitation à la pointe du cœur, soit que l'on opère sur la pointe du ventricule isolée par excision ou par ligature, soit que l'on excite par des courants d'intensité telle et à une telle distance de la limite atrio ventriculaire que les parties ici situées (oreillettes, bulbes, base du ventricule) ne peuvent être directement excitées. Toujours j'observe alors les phénomènes suivants, qui s'écartent de ce qu'a vu M. Marey.

Quelle que soit la phase dans laquelle tombe l'excitation et quelle que soit l'intensité de cette dernière, pourvu qu'elle soit efficace, en d'autres termes qu'elle soit suivie d'une V_s, celle-ci a lieu aussitôt, c'est-à-dire au bout d'un stade latent très-court, en moyenne d'environ 0,1″. Des excitations tombant dans l'intervalle entre le début de la période d'excitation latente et 0,1″ environ avant

le sommet d'une systole, n'ont pas eu d'effet du tout [1]). Il en a même été ainsi de courants de l'intensité telle qu'on l'obtient quand la bobine extérieure d'un appareil à glissière ordinaire recouvre complètement l'autre bobine, le circuit primaire renfermant quatre grandes piles de Grove, et les électrodes en métal n'ayant qu'une faible distance interpolaire.

On conçoit que la durée du stada latent s'accroissait en général à mesure que diminuait l'intensité de l'excitation. Cependant elle ne dépassa pas sensiblement les valeurs absolues les plus grandes que l'on obtient quand l'excitation tombe dans la phase de plus grande excitabilité, dans le repos qui suit la V_d.

Mais ces valeurs les plus considérables s'élevèrent, quand les ventricules étaient frais, à 0,2″ à peine. Elles restent donc de deux à trois fois inférieures à celles de M. Marey. Des différences de température ne suffisent pas à expliquer le désaccord entre nos données. Plusieurs de mes expériences furent il est vrai entreprises pendant la saison chaude, alors que la température de la chambre s'élevait à 20° C. et davantage. Mais malgré que la chaleur fût moins forte (13° C. à 15°), même quand le ventricule était excisé et vide de sang, les durées de latence les plus considérables demeurèrent toujours inférieures de plusieurs dixièmes de secondes aux maxima obtenus par M. Marey pour le cœur chauffé artificielle-

---

[1]) Je me trouve ici en réalité d'accord avec M. Chr. Lovén, qui a vérifié avec M. Hildebrand les résultats de M. Marey et a toujours trouvé que l'excitation du ventricule pendant la systole entière était inefficace. Chr. Lovén. Ueber die Einwirkung von einzelnen Inductionsschlägen auf den Vorhof des Froschherzens. *Mittheil. aus den physiolog. Laboratorium des carolin. medico-chir. Instituts* zu Stockholm. 4 Heft 1886, p. 5. D'après M. E. Gley les excitations électriques les plus fortes ne sont également efficaces sur le ventricule du chien que si elles interviennent vers la fin de la systole. E. Gley. Recherches sur la loi de l'inexcitabilité périodique du cœur chez les mammifères. *Arch. de physiol. norm, et pathol.* 5me série. T. I. 1889. p. 503 et ssv.

ment, et parcouru par un courant sanguin. La durée n'en descendit jamais d'autre part „presque à zéro", comme dans les expériences de M. Marey. Elle fut toujours au minimum d'environ 0,05″. M. Marey ne donne pas de mesures exactes de ce temps-là, ses cardiogrammes étant dessinés à une faible vitesse de la surface d'enregistration (moins de 10 mm. par seconde). On peut donc bien considérer cette dernière différence comme illusoire.

Mais il faut une explication de la première différence. Je crois devoir en chercher la raison dans le fait que la disposition employée par M. Marey n'empêche pas, comme le fit déjà remarquer M. Lovén, l'excitation de la base du ventricule et des parties avoisinantes (oreillette et bulbe). M. Marey ne voulait du reste nullement exciter la pointe du cœur seule. Les bras du myographe cardiaque qui enserraient le cœur mis à nu faisaient, dans les expériences de M. Marey en même temps fonction d'électrodes. A en juger d'ailleurs d'après la description et la figure, ces bras serraient la partie du ventricule voisine de la base. Il faut donc que déjà des courants électriques faibles aient agi sur toutes les parties du cœur avoisinant la limite *A V*. On se trouve ainsi fondé à admettre que les systoles artificiellement provoquées par M. Marey n'ont pas pris naissance, dans ces cas d'excitation latente plus longue, grâce à une action directe sur la musculature de la pointe de cœur, mais grâce à une excitation indirecte. Il se peut que la musculature des oreillette sait servi d'intermédiaire, ou bien celle du bulbe, ou bien les faisceaux musculaires à la base du ventricule, qui réunissent le ventricule aux oreillettes et au bulbe C'est peut-être à ces dernières commissures que l'on pourra songer avant tout. Il y a en effet dans la base du ventricule, surtout dans la région des valvules auriculo-ventriculaires, des faisceaux de fibres musculaires, qui morphologiquement et physiologiquement s'écartent de la musculature de la pointe du cœur. Physiologiquement ils en diffèrent surtout parce

qu'ils paraissent excitables en général par des excitations plus faibles que la pointe; et de plus parce qu'ils réagissent autrement quand des excitations mécaniques, chimiques, thermiques ou électriques viennent les frapper: ce n'est plus alors une contraction unique, mais de même que j'ai pu le montrer plus spécialement encore pour les fibres musculaires du bulbe artériel privé de ganglions, ce sont des contractions multiples. Du moment donc qu'il y a eu une impulsion suivie d'une contraction, ces faisceaux musculaires ont le pouvoir de développer d'eux-mêmes, „automatiquement", une ou plusieurs excitations.

On peut, en effet, se convaincre au moyen de la méthode de suspension que l'excitation à la limite *A V* donne d'autres résultats que l'excitation de la pointe du cœur, et qu'ici surtout des excitations tombant déjà au début de la systole peuvent être suivies d'effet. On verra ensuite que les V_s supplémentaires, surtout quand l'excitation n'est pas forte, ne se produisent assez souvent qu'après une période latente beaucoup plus longue (parfois 0,5″ et davantage) [1]. Souvent le cardiogramme montre alors tout de suite que l'excitation a provoqué en effet tout d'abord non une V_s mais une A_s, qui à son tour a donné naissance par transmission ordinaire à une V_s supplémentaire.

Quand on applique au cœur en place le procédé de la suspension ventriculaire simple, les A_s et les V_s étant donc enregistrées sur la même courbe, par le même levier écrivant, l'excitation d'une A_s se révèle par une ascension. Et si celle-ci tombe dans le trajet d'une V_s, elle fait monter le sommet de la courbe au-dessus de la hauteur qu'il aurait atteint par la V_s seule.

---

[1]) Il arrive aussi accidentellement qu'une excitation supplémentaire unique provoque à la limite *A V* du cœur en pulsation spontanée nonseulement une systole, mais deux systoles supplémentaires.

Quelques exemples de ce genre sont donnés dans les fig. 1, 2 et 3, dans lesquelles le moment de l'apparition de l'A_s est



Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

indiqué par une croix. L'addition des excitations qui n'agissent que sur le V seul ne peut, comme on sait, avoir augmenté l'intensité des contractions du V. La première excita-

tion produit déjà le raccourcissement maximum des fibres. Je ne tiens pas compte naturellement des cas où une pause très-longue a précédé la série des excitations, et où donc le phénomène de „l'échelle" de Bowditch peut se faire sentir.

Si l'on enregistre séparément *A* et *V*, on arrive au même résultat, mais plus immédatement concluant encore. On conçoit que des excitations plus fortes, tombant après une systole ou tout-au-moins ne tombant plus dans la phase réfractaire de la musculature cardiaque, agissent en même temps sur les *A* et *V*. On obtient alors, en appliquant le mode de suspen-

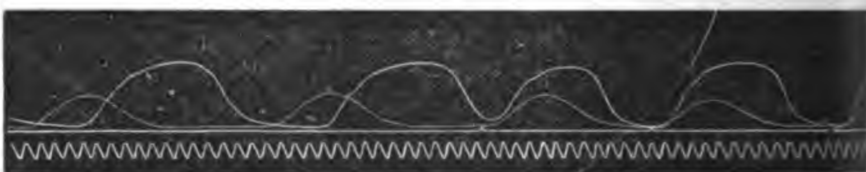


Fig. 4.

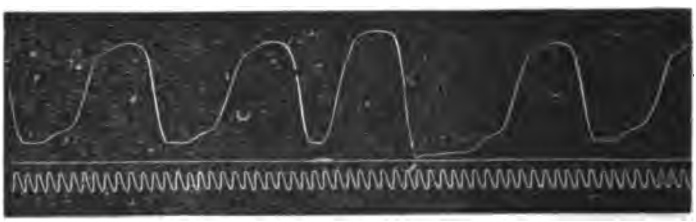


Fig. 5.

sion double, des courbes telles que celles fig. 4 (expérience du 7 novembre 1893), dans le cas de suspension simple des cardiogrammes tels que celui fig. 5 (expérience du 1er septembre 1894).

Il n'y a aucune raison de songer à une collaboration de ganglions et de fibres nerveuses quand on tâche d'expliquer les longues durées d'excitation latente découvertes par M. Marey. En effet, il est démontré d'une manière concluante que la transmission de l'excitation des *A* au *V* (ou du *V* au *B*)

et inversément se fait le long des muscles, savoir par les fibres dites de ralentissement (Blockfasern), qui ne transmettent l'excitation que très-lentement.

La phase réfractaire des oreillettes.

MM. Chr. Lovén et Hildebrand ont découvert sur le cœur du lapin, de la grenouille et de l'anguille, que les oreillettes ont également leur phase réfractaire. M. Lovén dit que les oreillettes, „pendant leur systole, sont insensibles à toute excitation; pendant leur diastole elles sont excitables durant une certaine période, qui correspond à la systole ventriculaire". Les recherches de M. Lovén ont été faites primitivement suivant la méthode de M. Marey, mais avec cette différence, „que l'excitation peut à volonté être appliquée aux ventricules ou aux oreillettes." Mais il n'y avait pas moyen de déterminer par ce procédé „la phase de contraction auriculaire, correspondant à une époque déterminée de la contraction ventriculaire". En conséquence, „il n'y avait pas moyen d'expliquer exactement certains écarts apparents des lois qui venaient d'être citées." M. Lovén a donc modifié les expériences de telle sorte que les mouvements des oreillettes de grenouille excisées étaient directement enregistrés. La méthode finalement préférée consistait en le mode de suspension suivant. Les oreillettes furent coupées après ligature à la limite atrio-ventriculaire, de sorte qu'une portion très-petite du sinus restait encore le plus souvent adhérente aux oreillettes. Le fil fut fixé à une plaque de liége, et un petit crochet enfoncé dans la portion des oreillettes faisant saillie entre les deux branches de l'aorte; ce crochet était lui-même réuni par un fil à un levier écrivant mobile autour d'une axe vertical. La tension était reglée au moyen d'une bande de caoutchouc très-extensible. Les excitations étaient fournies par des secousses d'induction d'ouverture, provenant d'un appareil d'induction à glissière. Les sources d'électricité étaient deux piles Grove ou deux piles Grenet. Les électrodes étaient

des pointes d'épingles à insectes fixées à de fins fils d'or, passées à 1 mm. de distance par un morceau de mince membrane de caoutchouc, serrées contre les oreillettes, et suivant tous les mouvements de celles-ci..L'effet de l'excitation se montra dépendre avant tout de l'endroit excité. S'il était situé au voisinage de la limite du sinus, il se passait des pénomènes assez compliqués. Il arrivait entre autres qu'une excitation unique provoquait plusieurs A_s, ou que le rhythme des A_s spontanées était accéléré pendant quelque temps. Dans les cas où l'excitation du sinus était probablement exclue, „une secousse d'induction unique, d'intensité suffisante, au niveau des oreillettes, était capable de provoquer une contraction pendant la diastole entière, y compris la pause, ou tout au moins jusqu'au point où commence le stade d'excitation latente de la contraction spontanée immédiatement suivante."

Mes propres expériences confirment d'une manière générale les faits rapportés par M. Lovén. J'ai non-seulement étudié les oreillettes excisées, mais encore le cœur en place. J'appliquai aux oreillettes une excitation artificielle et directe ; j'examinai également l'effet d'une excitation indirecte, fournie par le mouvement antipéristaltique à partir du ventricule ; l'un et l'autre sur le cœur en place, parcouru par un courant sanguin, en pulsation normale. Je fis les mêmes observations sur le cœur de grenouille excisé en entier. Je me suis servi dans ces expériences tantôt du procédé de suspension ventriculaire simple; souvent aussi de la suspension double de A et V, de la manière que j'ai antérieurement décrite. Les électrodes étaient des fils d'argent, recouverts de pointes de poumons ou d'extrémités d'intestin grêle de grenouille. S'agissait-il d'exciter directement A, les électrodes étaient appliquées contre les oreillettes de manière à ne se trouver ni dans le voisinage du sinus ni dans celui de la limite AV, et à rester en contact avec les oreillettes pendant leurs mouvements. Les excitations étaient fournies par des courants d'induction d'ouverture ou de fermeture, provenant d'un appareil à glissière de du Bois-

Bowditch, en rapport avec 1—4 grandes piles Grove. Les grenouilles étaient légèrement curarisées.

Les expériences pouvaient, dans ces conditions, être poursuivies des jours entiers sur le même cœur.

Les maxima d'intensité d'excitation employés dépassèrent considérablement en efficacité ceux des excitations physiologiques. Même quand la bobine extérieure ne recouvrait l'autre qu'à moitié ou moins encore, les courants d'induction, quand ils venaient directement frapper A, avaient le plus souvent une action nuisible. En effet, même quand ils étaient appliqués séparément ou à de longs intervalles, ils diminuaient l'intensité des A_s; souvent répétés (à des intervalles de 2″ et moins), ils finissaient par les rendre imperceptibles. Cette action déprimante se fit sentir alors même que l'excitation électrique ne provoquait pas d'A_s, et n'avait pas non plus d'influence sur le rhythme des pulsations spontanées. Il ne pouvait donc être question de fatigue à la suite de la contraction. Il s'agit bien ici sans doute de l'action déprimante découverte par MM. Coats et



Fig. 6.



Fig. 7.

Nuel, que l'on peut provoquer par excitation du vague sans modification du rhythme. Il est difficile, en effet, d'exclure une excitation des branches du vague qui parcourent les oreillettes, quand on électrise celles-ci en un point quelconque. On trouve figs. 6 et 7 deux exemples de cette action.

Si la série d'expériences était un peu longue, il est évident que les excitations mises en jeu étaient peu intenses. Cependant même avec les courants les plus puissants le résultat fut toujours identique, en ce sens qu'une excitation tombant dans l'A_s et le stade latent d'environ 0,1″ qui la précède, ne provoqua pas de systole auriculaire, et n'eut pas non plus d'influence sur la systole déjà commencée.

Seules des excitations tombant sur le sommet des A_s purent être de nouveau efficaces, mais encore à la condition d'être très-intenses. Des excitations plus faibles ne provoquèrent d'A_s que si elles intervenaient beaucoup plus tard, souvent longtemps après que les A_d étaient terminées. Plus les excitations étaient tardives, plus elles étaient faibles. De même que pour le ventricule, il y eut moyen de montrer que la sensibilité des oreillettes pour les excitations électriques, diminuée par la systole, continue à s'accroître encore très-généralement après la fin des A_d. Cette démonstration put être aisément fournie aussi bien sur le cœur en place ou excisé, s'il ne battait pas trop vite, que sur les oreillettes isolées, par les procédés décrits à propos du ventricule. Si la durée de l'intervalle entre les diverses A_s ne dépasse pas un certain nombre de secondes, l'excitabilité des oreillettes s'accroît encore d'habitude, même quand elles sont parcourues par un courant sanguin, jusqu'à la fin de la pause, ou du moins jusqu'au bout de la première ou la deuxième seconde qui suit la fin des A_s. L'accroissement est rapide au début pendant l'A_s; plus tard il est moins rapide. Je n'ai pas observé de décroissance passagère ultérieure de l'excitabilité, comme M. Lovén paraît l'avoir rencontrée dans certains cas, qui, il est vrai, ne se laissent pas interpréter avec certitude.

De même que chez le ventricule, le stade latent des oreillettes était toujours très-court pour l'A_s supplémentaire. Il ne durait que tout au plus 0,2″; quand les excitations étaient fortes, 0,1″ seulement et moins encore; et cela même quand ces excitations intervenaient vers la fin d'une systole.

Si les électrodes étaient très-rapprochées de la limite *A V* ou de celle du *Si*, les mêmes exceptions pouvaient se produire, quand l'intensité d'excitation était suffisante, que chez le ventricule. L'excitation était en ce cas efficace alors même qu'elle tombait dans la phase réfractaire des *A*,, et souvent il s'ensuivait non pas une, mais deux ou plusieurs contractions supplémentaires. La première contraction toutefois ne se produisit pas après le stade d'excitation latente de la durée ordinaire, mais bien plus tard, parfois au bout de 0,6″ seulement ou même davantage. Il est clair qu'il y avait excitation directe de la base du *V* ou du sinus, dont les fibres de ralentissement à leur tour provoquaient les pulsations des *A*, par transmission physiologique antipéristaltique ou péristaltique. Ce que rapporte M. Lovén (l. c. p. 16) est parfaitement d'accord avec ces faits: „Quand les électrodes sont appliquées précisément à la limite des oreillettes et du sinus, toute excitation au moyen de quelques secousses d'induction isolées est efficace, même pendant la systole auriculaire. Mais le phénomène s'accomplit dans ces conditions de toute autre manière. L'excitation, en effet, ne provoque pas alors une contraction unique, mais une série de contractions, qui se succèdent sur un rhythme de rapidité inégale, mais toujours plus rapide que celui des contractions spontanées. La première de ces contractions ne commence qu'après une période d'excitation latente relativement longue, et fait suite à la contraction spontanée pendant laquelle l'excitation a eu lieu". M. Lovén, en vertu des anciennes idées, cherche la raison de cette accélération du rhythme dans une action sur les amas ganglionnaires de Remak dans le sinus. Quant aux contractions supplémentaires qui prennent naissance par excitation de *A*, sans excitation simultanée de *Si*, il les considère comme nous, en général, comme „l'effet d'un excitation directe des muscles". „Le même résultat, en effet, s'observe dans l'excitation de la pointe du cœur privée de ganglions."

L'excitation indirecte des oreillettes par

un mouvement antipéristallique partant du ventricule ne m'a jamais permis d'observer une accélération des mouvements spontanés de *A*. Je n'ai pu observer davantage un ralentissement du rythme, qui au contraire peut très bien se produire par l'excitation électrique directe des oreillettes, et provient sans le moindre doute de courants dérivés agissant sur des fibres inhibitrices du vague.

Il est tout aussi difficile d'exclure l'excitation de ces fibres que l'excitation du sinus et des veines avec leurs appareils automatiques. C'est sans le moindre doute à ces circonstances qu'il faut attribuer le fait que l'excitation électrique directe des oreillettes agit d'un manière bien plus variée et plus irrégulière en apparence, sur le rythme des pulsations, que l'excitation indirecte par transmission, partant du ventricule, ou l'excitation électrique directe de la pointe du *V* n'agissent sur le rhythme des V_s.

Nous aurons encore à revenir sur ce point.

Sur le „repos compensateur" du cœur.

Les faits rapportés ci-dessus nous permettent de démontrer que le phénomène dit „repos compensateur" du cœur n'est pas occasionné par le système nerveux cardiaque, mais bien par les propriétés spéciales de la substance musculaire.

Je commence par le repos compensateur du ventricule. L'analyse détaillée des phénomènes qui se rattachent ici nous amènera à parler du repos compensateur des oreillettes qui, déjà observé par M. Lovén, n'a pas encore été étudié de plus près.

Je signalerai d'abord, comme le plus important, que la pointe du cœur, qui ne renferme pas de ganglions, montre également le repos compensateur quand elle est isolée. Et le phénomène se produit avec la même netteté et de la même manière que dans le ventricule intact. Mais il ne faut pas, comme le firent MM.

Dastre et Kaiser, mettre la pointe du cœur en pulsation régulière par des excitations continues ou des excitations intermittentes qui se succèdent avec une rapidité extrême. Il faudra faire usage d'excitations isolées, se succédant à des intervalles plus grands et constants, ayant environ la durée des périodes cardiaques normales. Il faut encore que les excitations ne soient pas si intenses qu'elles soient encore infailliblement actives alors même que les intervalles qui les séparent sont considérablement raccourcis.

J'ai représenté figs. 8 et 9 deux exemples. Dans les deux cas, le ventricule d'une Rana esculenta fraîchement tuée avait été coupé environ à la limite des tiers moyen et supérieur, fixé par des épingles sur une plaque de liége, et suspendu, au moyen d'un crochet passant par la pointe du *V* et d'un fil, à un levier écrivant grossissant six fois. La charge était d'un gramme, la température de 20° C [1]). Le *V* en repos fut mis en pulsation, au moyen du polyrhéotome, par des secousses d'induction de fermeture (fig. 8) ou d'ouverture (fig. 9), se succédant respectivement à des intervalles réguliers de 1,10—1,13″ (fig. 8) ou de 1,70—1,80″ (fig. 9). En *x* intervient une excitation d'égale intensité, provoquant une systole supplémentaire. Comme la pause est plus courte, cette systole extraordinaire est également plus courte que les systoles ordinaires. Il y fait suite une pause plus longue, due à ce que la secousse d'induction faisant suite à l'excitation extraordinaire n'a pas d'effet.

L'explication du phénomène est claire: l'excitation ordinaire faisant suite à la systole supplémentaire agit sur le *V* alors qu'il se trouve encore dans un état d'excitabilité affaiblie. et n'est donc pas efficace. Ce n'est que la deuxième excitation qui agit de nouveau, et ainsi prend naissance le „repos compensateur" qui fait suite à la systole supplémentaire. De

[1]) Dans les figures se trouvent enregistrés l'ouverture et la fermeture du courant primaire (1 Grove), ainsi que le temps en vibrations de diapason de 0,1″.

même que dans le cœur en pulsation normale, cette systole dépasse la pause ordinaire précisément



Fig. 10.



Fig. 9.



Fig. 8.

de la même quantité dont la période cardiaque précédant la systole supplémentaire avait été trop courte. La somme des deux est égale à la durée de deux périodes cardiaques normales.

Si l'excitation extraordinaire n'a pas d'effet visible, si en d'autres termes elle ne provoque pas de V_s, la systole immédiatement suivante arrive au temps ordinaire, de même que dans le V pourvu de ses ganglions, et en pulsation spontanée; et l'intensité de pulsation est ce qu'elle est ordinairement.

Si l'on applique au ventricule, comme l'ont fait MM. Dastre et Kaiser, une excitation continue, il ne s'écoulera entre la systole supplémentaire et la systole suivante que juste le temps nécessaire au retour de la sensibilité pour les excitations continues employées. Mais ce temps ne dépassera pas en général l'intervalle entre deux systoles ordinaires. La simple systole est déjà en effet maximale et il en est donc probablement de même de la diminution de sensibilité qu'elle provoque. C'est tout au plus si l'on peut s'attendre à une petite prolongation de la pause qui fait suite à une systole intercalée, quand celle-ci succède très-rapidement à une systole normale. En effet, la diminution de la sensibilité sous l'influence de deux systoles qui se succèdent rapidement demandera, pour être corrigée, peut-être un peu plus de temps que celle provoquée par une systole unique.

Je crois voir déjà dans les figs. 5 et 6 de M. Dastre une indication montrant qu'il en doit être ainsi. Dans la fig. 5, autant du moins que l'on peut en juger par les valeurs petites et d'ailleurs non-contrôlables des abscisses (le temps), la pause qui fait suite aux systoles supplémentaires *a* et *c* est notablement plus longue que la pause immédiatement précédente. Il en est de même dans la fig. 6 *c*. La durée des périodes montre d'ailleurs d'elle-même dans ces figures des variations considérables. Il se peut donc que la différence signalée soit due au hasard.

L'influence attendue, d'ailleurs toujours faible, se fit clairement sentir dans des expériences spécialement instituées à cet effet, et dans lesquelles je pus procéder à une mesure exacte du temps. J'en donne ci-dessous un exemple, dans lequel l'excitation continue n'était pas de nature électrique,

mais fut donnée sous forme d'une blessure. Je coupai le V à la limite exacte du A. Le V se mit, comme d'ordinaire, à battre régulièrement à la suite de cette opération. Bientôt la durée des périodes devint sensiblement constante. Dans le courant des six minutes réclamées par l'expérience, cette durée ne passa que de 2,0″ à 2,30″. A des intervalles de 8 à 10″ environ une excitation supplémentaire (courant d'induction de fermeture) fut envoyée par la pointe du V. S'il en résultait une systole supplémentaire, et si cette systole tombait peu de temps après une V_s ordinaire, la pause suivante s'en trouvait légèrement augmentée. C'est ce que montre le tableau suivant. T_1, T_2, etc. représentent la durée des périodes spontanées, T_ϱ représente celle de la période supplémentaire. Je mesurai chaque fois les trois périodes précédant l'excitation et les deux premières périodes qui lui succèdent. Une des expériences se trouve représentée fig. 10.

Tableau III.

Moyenne de	T_1	T_2	T_3	T_ϱ	T_4	T_5
10 expériences	2,109″	2,114″	1,105″	2,229″	2,106″	2,097″
Maximum	2,32″	2,38″	1,75″	2,48″	2,35″	2,33″
Minimum	2,00″	2,00″	0,80″	2,10″	1,98″	1,99″

On voit donc que l'augmentation de la pause n'atteignait pas encore 6% de sa valeur. C'est ce qui, dans des circonstances analogues, est également vrai de la pointe du cœur isolée.

L'expérience est encore instructive en ce sens qu'elle nous montre comment le repos compensateur peut faire défaut tout aussi bien chez le ventricule avec ses ganglions que chez la pointe du cœur isolée. Cela arrive notamment quand les pulsations doivent leur origine à une excitation continue.

Le repos compensateur du ventricule chez le cœur battant

spontanément et normalement s'explique à présent d'une manière toute naturelle, si l'on admet que l'excitation normale du ventricule n'agit pas d'une manière continue, mais est périodique. La période de cette excitation est égale à celle de la systole des oreillettes. L'excitation venant des *A* frappe-t-elle le *V* très-peu de temps après que celui-ci vient d'exécuter une systole supplémentaire, elle ne pourra agir, car l'excitabilité du *V* n'est pas encore rétablie. Il y a donc simplement une V_s qui fait défaut, et c'est seulement quand par l'A_s suivante une nouvelle onde excitatrice vient agir sur la musculature du *V* qu'il se produit une nouvelle systole ventriculaire.

Quelque plausible que soit cette dernière explication, et quoiqu'on puisse en démontrer dans certains cas l'exactitude, nous verrons plus loin qu'en réalité les choses sont souvent plus compliquées encore. Cela résulte de la réaction que peut exercer sur les oreillettes, par transmission antipéristaltique, la systole supplémentaire du ventricule. Les oreillettes peuvent à leur tour agir de la même manière sur le sinus. Mais il ne faut à aucune condition que l'on prétende invoquer l'intensité de l'excitation ventriculaire physiologique contre l'explication que je donne ici. Au contraire, l'excitation normale, venue de *A* est une excitation faible, quand on la compare à un courant électrique d'intensité moyenne, venant frapper directement la paroi musculaire du *V*. On sait en effet que le *V* ne se laisse pas mettre en pulsation aussi rapide par l'intermédiaire des *A* que par une excitation périodique directe. La phase réfractaire de *V* dure en général, pour l'excitation physiologique partant de *A*, jusqu'environ la fin de la diastole ventriculaire ou un peu plus longtemps. Cela correspond à ce qui arrive sous l'influence d'excitations électriques directes faibles.

Si l'explication ici donnée est exacte, on pourra, en faisant exécuter au ventricule non plus une seule, mais une série de systoles supplémentaires qui se succèdent rapidement, faire

que la deuxième ou la troisième excitation normale venant des oreillettes reste encore inactive. La première excitation active arrivera alors au temps normal, c'est-à-dire au moment même ou une V_s se serait produite si la série des systoles extraordinaires ne l'avait pas précédée. Le temps nécessaire à la somme de toutes les périodes ventriculaires supplémentaires et de la dernière periode normale abrégée qui la précède n'augmentera jamais que par saccades, s'accroissant chaque fois de la durée d'une ou plusieurs périodes cardiaques normales entières. La durée totale devrait être, en d'autres termes un multiple des périodes cardiaques normales, à moins que l'excitation artificielle de V n'influe par voie réflexe sur le rhythme des excitations spontanées. Et cela n'est pas probable dans le cas d'excitation par une secousse d'induction unique.

Si l'excitation provoquant la systole ventriculaire normale partait de cellules ganglionnaires motrices à la base du V, dont l'activité pourrait subir l'influence de la systole ventriculaire elle-même, par l'intermédiaire de nerfs qui se dirigent vers les cellules, p.e. de la manière que se le représente M. Kaiser, il serait évidemment très-improbable que l'on trouvât des rapports numériques si simples.

Si au contraire il n'y a ni ganglions ni nerfs en jeu, il est permis de croire que la durée du repos compensateur qui fait suite à la dernière d'une série de systoles extraordinaires, n'augmentera pas du tout avec le nombre et le rhythme des systoles supplémentaires. En effet, déjà chaque systole provoque par elle-même à peu près la plus forte diminution d'excitabilité possible. En général, la durée du repos compensateur ne sera donc, dans le cas de systoles nombreuses et précipitées, pas plus longue qu'après une systole extraordinaire unique D'après l'hypothèse des ganglions il ne pourrait guère en être ainsi.

On voit en effet que les choses se passent absolument comme on s'y attendait.

Je donne ci-dessous comme preuve deux séries d'expériences, dans l'une desquelles (Tableau IV) les systoles supplémentaires sont provoquées par des excitations isolées, dans l'autre (Tableau V) par tétanisation de la pointe du ventricule. Dans les deux séries le ventricule en place, demeurant uni au reste du cœur, battait spontanément et avec sa régularité ordinaire. Pour empêcher des actions réflexes du ventricule sur le cœur par l'intermédiaire du cerveau ou de la moelle épinière, ces organes furent détruits au moyen d'une aiguille introduite par l'arrière du crâne.

Les résultats généraux se trouvent rassemblés dans les tableaux IV et V.

Comme les différentes expériences ne s'écartent que d'une manière tout-à-fait insignifiante des valeurs moyennes, je puis négliger d'en donner la description détaillée.

J'ai mesuré chaque fois la durée T_1 et T_2 des deux périodes ventriculaires qui précèdent l'excitation, et ne subissent encore aucune influence modificatrice. Puis j'ai déterminé la somme de la troisième période T_3, raccourcie par l'excitation, et de toutes les périodes supplémentaires artificielles ($n\ T_\varrho$) qui succèdent à cette troisième. J'ai enfin mesuré encore la durée des deux premières périodes T_4 et T_5, faisant suite au repos compensateur. Les nombres T expriment des secondes.

Tableau IV.

Moyenne de	T_1	T_2	$(T_3 + n\ T_\varrho)$	T_4	T_5	n
8 expériences	2,161	2,169	4,340 = 2 × 2,170	2,170	2,171	1
17 "	2,133	2,122	6,432 = 3 × 2,144	2,100	2,133	2—6
25 "	2,123	2,136	8,568 = 4 × 2,142	2,103	2,109	4—9
9 "	2,1·9	2,138	10,620 = 5 × 2,124	2,093	2,102	8—12
1 "	2,10	2,02	11,90 = 6 × 1,98	2,00	2,00	8
4 "	2,098	2,105	14,30 = 7 × 2,044	2,13	2,13	10—15
1 "	2,10	2,10	16,73 = 8 × 2,09	2,13	2,13	12
1 "	2,17	2,10	18,83 = 9 × 2,09	2,05	2,05	17

La dernière colonne du tableau précédent montre que ce n'est pas le nombre des systoles supplémentaires d'une série déterminée qui influe sur le résultat, mais la durée de la série. En d'autres termes, le résultat est le même que

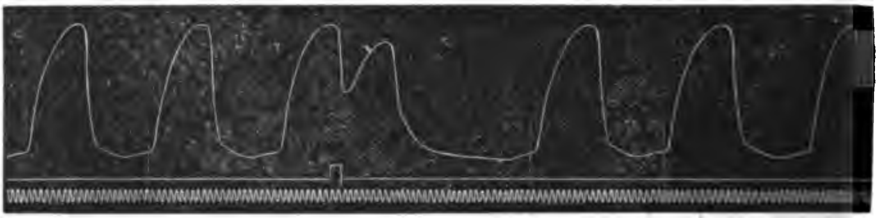


Fig. 11.

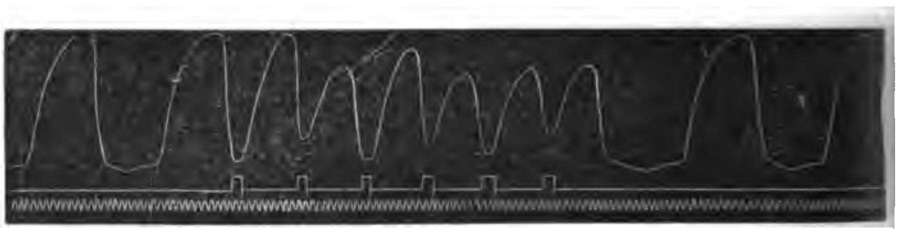


Fig. 12.

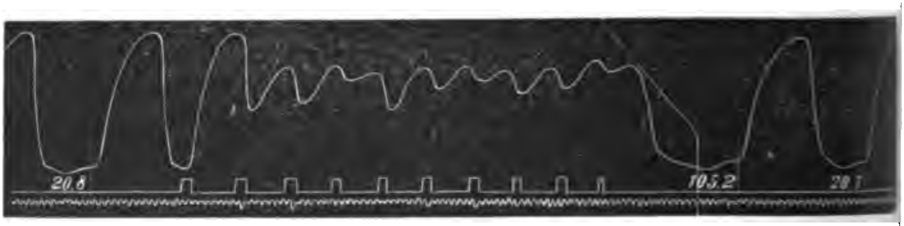


Fig. 13.

l'on ait provoqué n, $2n$ ou $3n$ etc. systoles supplémentaires, pendant un temps déterminé, à la place des V_s normales. Le moment où reparaît la première V_s spontanée est séparé dans tous les cas du début de la dernière V_s spontanée d'un multiple de la durée d'une période normale. C'est ce que montrent encore les trois figs. 11, 12 et 13, où l'on peut voir en même temps que la dernière d'une longue série de systoles supplémentaires n'est nullement suivie d'un repos

„compensateur" plus long qu'après une seule contraction extraordinaire.

Au contraire, la durée de l'intervalle entre le début de la dernière systole supplémentaire et celui de la systole spontanée suivante fut toujours notablement inférieure à la valeur de deux périodes normales.

La deuxième série d'expériences, dans lesquelles la tétanisation du ventricule pendant environ 1" provoqua une ou plusieurs systoles extraordinaires, conduisit aux résultats suivants. Les lettres ont la même signification que dans le tableau précédent.

Tableau V.

Moyenne de	T_1	T_2	$T_3 + n\,T_\varrho$	T_4	T_5	n
29 expériences	1,250"	1,252"	2,511 = 2 × 1,255"	1,240	1,224	1–2
40 〃	1,210"	1,219"	3,603 = 3 × 1,201"	1,192	1,168	2–3
4 〃	1,292"	1,310"	5,060 = 4 × 1,265"	1,280	1,240	3

Trois de ces expériences sont spécialement représentées dans les figs. 14, 15, 16. Dans la fig. 14 (1 systole extraordinaire) la première systole spontanée apparaît après un intervalle égal à la durée de deux périodes spontanées, compté à partir du début de la dernière systole normale précédant l'excitation. Dans la fig. 15 (2 systoles supplémentaires) il faut un espace de temps égal à trois périodes, et dans la fig. 16 (3 systoles supplémentaires) un intervalle égal à quatre périodes spontanées.

Toutes les autres expériences donnèrent des résultats concordants. La durée de $T_3 + nT_\varrho$ fut trouvée être sans exception un multiple simple de la période normale.

Les relations simples qui se dégagent de ces expériences peuvent être sans doute désignées sous le nom de la loi

de conservation de la période d'excitation physiologique.

Si l'on examine de plus près le tableau IV, on s'aperçoit

Fig. 16.



Fig. 15.



Fig. 14.



qu'il y a un point de vue auquel la loi ne semble pas rigoureusement applicable. La durée de la première période spontanée qui fait suite à l'excitation, et plus souvent encore celle

de la deuxième, est un peu plus courte que celle des périodes qui ont précédé l'excitation ou qui la suivent. Les différences ne sont il est vrai guère supérieures en moyenne, dans toutes les expériences, à 1% de la durée totale de la période. Mais comme les écarts sont en grande majorité de même signe, on ne peut guère les attribuer à des variations accidentelles de la durée des périodes ou à des erreurs de mesure. C'est ainsi que dans les séries d'expériences citées plus haut, faites le 1er Septembre, T_4 était inférieur à T_1 et T_2 dans 47 des 73 cas; T_5 l'était même dans 58 cas; et la durée moyenne des périodes spontanées calculées pour le temps de $(T_3 + nT_s)$ était en moyenne un peu plus courte que celle de T_1 et T_2.

Il semble naturel de songer ici tout d'abord à l'influence d'actions réflexes intracardiaques, surtout si l'on se place à l'ancien point de vue pour ce qui concerne la fonction du système nerveux propre du cœur. Mais d'après mes recherches, des actions réflexes intracardiaques semblent faire défaut, tout-au-moins chez la grenouille. Et d'ailleurs on n'en a pas besoin pour expliquer les faits précédents. Il y a diverses autres qui y suffisent.

Tel est par exemple le fait que la circulation est troublée par ce que les systoles extraordinaires du ventricule provoquent l'accumulation du sang dans les oreillettes, le sinus et les grosses veines. Cela peut parfaitement modifier un peu la période des excitations cardiaques spontanées, qui partent des orifices des veines. En effet, toutes les expériences montrent que les variations de la pression intra-cardiaque retentissent sur la fréquence du pouls. On devrait plutôt s'étonner peut-être que les différences que j'ai observées ne sont pas plus considérables. L'accumulation devra notamment être forte quand les systoles supplémentaires du ventricule provoquent de plus des contractions antipéristaltiques des oreillettes. Cela arrive en effet très-facilement, et c'est ce qu'ont observé entre autres MM. Lauder Brunton et Cash. C'est ce que montrent également mes courbes, en plus d'un endroit, et d'une

manière très-évidente. Comme le cardiogramme de suspension simple donne en superposition les mouvements de *A* et *V*, quand du moins ils coïncident dans le temps, il est préférable d'enregistrer séparément ces mouvements de *A* et *V*. On se convaincra sans peine à cette occasion, — et les figs. 17 et 18 en offrent deux exemples, — qu'une V_s supplémentaire, provoquée par excitation directe de la pointe du *V*, donne naissance par voie antipéristaltique à une A_s, aussitôt que *A* est atteint par l'excitation dans une phase convenable, c'est-à-dire après que la phase réfractaire de *A* a pris fin. Si alors plusieurs de ces V_s artificiellement provoquées se succèdent à des intervalles un peu plus courts que les A_s spontanées, ce jeu de contraction antipéristaltique se continue, une nouvelle A_s suivant immédiatement chaque nouvelle V_s.

Ces systoles antipéristaltiques de *A* pourront à leur tour donner naissance à des contractions du sinus, à condition qu'elles viennent agir sur *Si* dans une phase convenable. Ces systoles du sinus provoqueront des systoles des gros troncs veineux, lesquels sont le point de départ des excitations cardiaques normales.

L'influence directe, sur ces points d'origine, de leur propre contraction antipéristaltique, indépendamment des perturbations de la vitesse et de la pression sanguines qui en résultent, constitue une deuxième cause de modification de la durée des périodes normales. A quoi vient s'ajouter encore une troisième circonstance. J'ai montré jadis que la vitesse de transmission dans le cœur, et spécialement la transmission de *A* vers *V*, subissait des modifications parfaitement mesurables suivant l'activité ou le repos, le passage d'un courant sanguin et d'autres circonstances encore. C'est ainsi que cette vitesse est diminuée par une série rapide de battements du cœur; qu'une pause un peu plus longue, telle que celle du repos compensateur, l'augmente de nouveau d'une manière notable. Alors même qu'il n'y a aucune modification du rhythme dans la formation des excitations aux orifices des veines, le moment

où commence la première systole ventriculaire pourra cependant, après une série de contractions supplémentaires, subir un déplacement mesurable. Si ce déplacement se produit en réalité et dans quel sens, c'est ce qui dépendra dans chaque cas particulier du nombre, de la direction et de l'intensité des influences citées. Comme celles-ci se contrarient partiellement, le résultat ne devra pas être nécessairement toujours sensible ni toujours de même signe. Et c'est ce qu'on observe en effet.

Toute excitation directe du *V*, en provoquant une V_s supplémentaire, peut donc réagir par transmission antipéristaltique sur *A*, et même sur le sinus et les orifices veineux. Comme il a déjà été remarqué plus haut en passant, c'est ce phénomène qui est dans bien des cas la cause première du repos compensateur du ventricule. Il n'y en a effet qu'un seul cas où ce repos compensateur provient de ce que l'excitation partielle des oreillettes frappe le ventricule alors qu'il est encore insensible. C'est quand la systole supplémentaire du *V* n'a pas succédé immédiatement à une V_s spontanée, mais s'est seulement produite quand la contraction auriculaire suivante avait déjà commencé ou se trouvait du moins déjà dans le stade d'énergie latente. Il faut chercher dans tout autre cas l'origine du repos compensateur dans le fait que le *V* n'est pas excité par l'intermédiaire de *A*, parce que *A* lui-même, excité par voie antipéristaltique grâce au *V*, n'était pas encore redevenu sensible pour la première excitation partie du sinus. Ou bien encore le sinus n'avait pas reçu d'excitation des orifices veineux, parce qu'il se trouvait encore, par suite de l'excitation antipéristaltique précédente, au stade réfractaire. Les oreillettes montrent donc elles aussi, dans ces derniers cas, le phénomène du repos compensateur, tandis que dans le premier elles continuent à battre régulièrement et que seul le ventricule subit une pause plus longue.

Si le précédent exposé concorde avec les faits réels, le repos compensateur des oreillettes devra, au bout d'une ou de quelques systoles d'origine antipéristaltique, cesser toujours au

moment où dans le cas ordinaire aurait commencé une systole auriculaire spontanée. De plus, la durée du repos compensateur ne pourra dépasser en général la durée de deux périodes normales.

Or c'est ce qui arrive en effet, et ce que démontrent le tableau VI et les figs. 17 et 18. Les expériences, de même que celles rapportées à propos du repos compensateur du ventricule, ne représentent nullement des cas choisis, mais la règle stricte. Je n'ai tout-au-moins pas rencontré d'exceptions dans les conditions où j'ai opéré.

Tableau VI.

Les signes employés ont la même signification que dans le tableau V, avec cette seule différence que les nombres se rapportent à des périodes auriculaires. Les expériences ne sont pas placées par ordre chronologique, mais rangées d'après la durée de l'interruption des contractions auriculaires normales sous l'effet de l'excitation artificielle. Dans les deux dernières colonnes se trouve le nombre des contractions auriculaires (*n A*) et ventriculaires (*n V*) qui tombent dans cet intervalle de temps. Ce nombre est très-variable, car ce n'était pas seulement le nombre des excitations artificielles qui variait, mais de plus la durée de l'intervalle qui les sépare. Le cœur était en place, la circulation entretenue. Le ventricule fut excité dans le voisinage de la pointe au moyen de quelques secousses d'induction d'ouverture. Du moment que ces excitations tombaient dans une phase convenable, elles provoquaient des systoles auriculaires antipéristaltiques.

N°. d'ordre de l'expérience.	T_1	T_2	$(T_3 + n\ T_\varrho)$	T_4	T_5	nA	nV
8	1,72	1,71	7,00 = 4 × 1,75	1,78	1.72	4	6
11	1,79	1,80	7,35 = 4 × 1,84	1,82	1,80	3	4
17	1,84	1,88	7,46 = 4 × 1,87	1,90	1,88	6	6
6	1,55	1,54	7,80 = 5 × 1,56	1,56	1,56	4	5
7	1,68	1,65	8,27 = 5 × 1,65	1,64	1,63	4	5
12	1,85	1,80	9,24 = 5 × 1,85	1,85	1,86	4	5
13	1,85	1,86	9,18 = 5 × 1,84	1,84	1,84	4	6
15	1,86	1,85	9,25 = 5 × 1,85	1,90	1,87	3	4
1	1,44	1,44	8,65 = 6 × 1,44	1,46	1,45	6	8
2	1,46	1,46	8,95 = 6 × 1,49	1,47	1,46	6	8
10	1,81	1,82	10,84 = 6 × 1,81	1,82	1,81	7	8
5	1,50	1,49	10,30 = 7 × 1,47	1,40	1,44	7	8
3	1,50	1,49	10,40 = 7 × 1,49	1,50	1,49	7	9
16	1,88	1,84	13,06 = 7 × 1,88	1,85	1,86	6	9
4	1,49	1,50	11,95 = 8 × 1,49	1,50	1,48	7	8
14	1,85	1,83	16,65 = 9 × 1,85	1,86	1,87	6	8
9	1,79	1,80	18,04 = 10 × 1,80	1,82	1,80	10	13

Afin que l'on puisse mieux apprécier les expériences, j'en ai représenté graphiquement deux figs. 17 et 18. Pour ne pas dépasser le format de cette revue, elles ont été dessinées à une vitesse trois fois moins forte du cylindre que les autres.

Les grandes ascensions systoliques ont été dessinées par le ventricule, les petites par l'oreillette. Les moments d'excitations ont été marqués au-dessous au moyen du signal de Pfeil. Les secousses de fermeture furent interceptées au moyen du polyrhéotome de la manière antérieurement décrite [1]). C'est pourquoi l'on voit chaque fois deux marques; la deuxième seule répond au moment de l'excitation. Sous les indications du signal est inscrite la courbe du diapason, donnant des oscillations de $^1/_{10}''$. Les pointes des leviers écri-

---

[1]) Le polyrhéotome rhythmique. *Arch. néerl.*, T. XXVI, p. 436. Le principe du conducteur commun, *ibid.* T. XXVI, p. 423.

vants de *A* et *V* se trouvaient verticalement l'une au-dessus de l'autre, et avec grande précision, si bien que l'on peut lire



Fig. 18.



Fig. 17.

directement dans la figure comment se succèdent dans le temps les systoles des deux divisions du cœur.

On voit qu'avant le début de l'excitation du *V* chaque V_1 est précédée d'une A_1, et de telle manière que la V_1 commence

très-peu de temps avant que l'A_s n'ait atteint son sommet. Les premières excitations ne provoquent pas encore de systoles supplémentaires du V, car elles tombent dans la phase réfractaire de celui-ci. Ce ne sont que la 5e (fig. 17) et la 6e (fig. 18) qui commencent à être actives. Mais l'A_s se produit encore au temps normal, de même que la suivante. A partir de la 7e ou de la 6e excitation jusqu'à la fin, à chaque V_s supplémentaire fait suite une A_s provoquée par transmission antipéristaltique, et cette A_s à son tour est suivie du repos compensateur. Il va de soi que ce dernier est plus court pour A que pour V, et n'atteint pas la durée des deux périodes normales. Chez le V cette même durée n'est un peu dépassée que dans la fig. 17. Ce dernier phénomène n'est possible que lors de la production antipéristaltique de systoles supplémentaires de l'oreillette. Si les oreillettes sont excitées péristaltiquement, la durée du repos compensateur du V ne peut dépasser celle de 2 périodes. Ce fait est important en ce qu'il nous donne le moyen de reconnaître qu'elle est l'origine du repos compensateur du V, dans tous les cas où l'on ne peut observer en même temps comment A se comporte.

Les résultats sont en général moins réguliers quand les oreillettes ne sont pas amenées par le ventricule à exécuter des systoles supplémentaires, mais par excitation électrique directe. Car il y a alors de temps en temps une excitation du sinus et des fibres du vague. Selon que les éléments excitateurs ou les éléments frénateurs sont plus fortement affectés, le repos compensateur cessera plus tôt ou plus tard qu'on ne l'aurait attendu en vertu de la loi de conservation de la période d'excitation physiologique. Souvent il arrive aussi que la durée des premières périodes spontanées qui font suite au repos compensateur est encore légèrement soit raccourcie soit augmentée. Mais si les excitations artificielles sont faibles, les endroits excités aussi éloignés que possible du sinus et très-près les uns des autres, on observera ici la même stricte régularité et la même simplicité des phénomènes qui carac-

térise l'excitation physiologique des oreillettes par voie antipéristaltique.

On trouve des preuves à l'appui de cette dernière affirmation dans les 10 expériences rassemblées dans le tableau VII. Dans ces expériences, les oreillettes excisées, battant spontanément, furent directement excitées à une distance aussi grande que possible du sinus par des secousses d'induction d'ouverture modérément fortes.

Tableau VII.

T_1	T_2	$(T_3 + n\,T_\varrho)$	T_4	T_5	n
1,60	1,67	3,26 = 2 × 1,63	1,64	1,62	1
2,05	2,07	4,12 = 2 × 2,06	2,04	2,01	1
2,12	2,13	4,30 = 2 × 2,15	2,10	2,13	1
2,60	2,60	5,17 = 2 × 2,585	2,58	2,56	1
2,70	2,67	5,44 = 2 × 2,72	2,68	2,68	1
1,50	1,60	4,65 = 3 × 1,55	1,53	1,57	2
1,62	1,59	5,00 = 3 × 1,67	1,67	1,66	5
1,64	1,60	5,01 = 3 × 1,67	1,62	1,60	4
2,46	2,50	7,60 = 3 × 2,53	2,59	2,60	2
1,67	1,66	6,40 = 4 × 1,60	1,60	1,72	5

Au contraire, le tableau suivant, qui se rapporte à des expériences faites sur le même cœur que dans les expériences du tableau VII, montre que l'excitation du ventricule y a été accompagnée d'une manière très-nette de l'excitation d'éléments retardateurs.

Tableau VIII.

T_1	T_2	$(T_3 + n\, T_\rho)$	T_4	T_5	n
1,58	1,54	4,00 = 2 × 2,00	1,62	1,60	2
1,62	1,67	3,83 = 2 × 1,91	1,76	1,80	2
1,77	1,71	4,20 = 2 × 2,10	1,86	1,89	2
2,70	2,64	5,50 = 2 × 2,75	2,73	2,70	1
2,70	2,70	5,60 = 2 × 2,80	2,78	2,70	1
1,62	1,60	5,50 = 3 × 1,83	1,74	1,60	4
1,67	1,66	5,65 = 3 × 1,88	1,66	1,70	3
1,68	1,69	5,64 = 3 × 1,88	1,68	1,72	3
1,80	1,78	5,83 = 3 × 1,94	1,85	1,82	3
2,50	2,52	7,92 = 3 × 2,64	2,70	2,60	2
1,62	1,60	6,74 = 4 × 1,68	1,80	1,75	5

On voit plus ou moins évidemment dans les expériences du tableau IX qu'il y a eu en même temps excitation des éléments accélérateurs. Le plus souvent s'y sont ajoutées ensuite des influences retardatrices. Ici encore les oreillettes furent directement excitées par voie électrique.

Tableau IX.

T_1	T_2	$(T_3 + n\, T_\rho)$	T_4	T_5	n
1,60	1,68	4,53 = 3 × 1,51	1,67	1,65	2
1,68	1,68	4,70 = 3 × 1,57	1,68	1,64	2
1,77	1,75	5,04 = 3 × 1,68	1,83	1,80	3
1,80	1,80	4,90 = 3 × 1,63	1,63	1,63	2
2,68	2,65	7,36 = 3 × 2,45	2,70	2,70	1
2,70	2,64	7,10 = 3 × 2,37	2,70	2,70	2
1,68	1,64	5,70 = 4 × 1,425	1,75	1,70	3
1,73	1,67	6,20 = 4 × 1,54	1,67	1,70	3
1,86	1,89	5,94 = 4 × 1,485	1,76	1,76	3
2,60	2,60	10,20 = 4 × 2,55	2,77	2,70	2
2,68	2,70	10,28 = 4 × 2,57	2,79	2,92	2
2,70	2,70	10,50 = 4 × 2,625	2,80	2,76	2
1,63	1,62	7,90 = 5 × 1,58	1,70	1,65	5
1,16	1,61	9,40 = 6 × 1,57	1,65	1,64	8

Si sur le cœur en place, et battant normalement, on excite directement le sinus seul par une secousse d'induction unique, on observe très-régulièrement un repos compensateur de *A* et *V*, et cela même sans que les deux divisions du cœur aient exécuté auparavant une systole extraordinaire. L'explication est la même en principe que pour le repos compensateur du ventricule, après que les oreillettes ont exécuté une systole supplémentaire. L'excitation extraordinaire, venant d'en haut, — dans le cas présent du sinus —, vient frapper la division suivante du cœur, — ici les oreillettes —, en un moment où leur excitabilité n'est pas encore suffisamment rétablie, pour ce qui concerne le pouvoir de transmission des fibres commissurales d'arrêt, pour avoir un effet sensible. Les oreillettes restent donc en repos jusqu'à ce que l'excitation spontanée suivante leur arrive du sinus. Et comme le *V* ne se contracte point, quand *A* n'a pas auparavant été excité, le ventricule s'arrête aussi jusqu'à ce que les oreillettes rentrent elles-mêmes en activité.

Dans les procédés usités jusqu'ici, ou *V* seul, ou *A* et *V* seuls enregistrent leurs mouvements, ceux du sinus échappent à l'observation. Le repos compensateur du cœur semble donc résulter d'excitations en apparence inefficaces. En réalité, les parois musculaires situées au-dessus des oreillettes, du côté des veines, ont exécuté une systole supplémentaire.

Si l'on se sert du procédé de suspension ventriculaire simple, on obtient des images telles que les figs. 19 et 20.

Ici le sinus fut tétanisé pendant un temps très court au moyen de deux électrodes recouvertes de poumon, appliquées sur les côtés, et laissant passer des courants d'induction alternatifs. L'effet de l'excitation ne se révèle dans le cardiogramme que par le „repos compensateur" des *A* et *V*; il n'y a pas de systole supplémentaire. A l'inspection il se montre cependant que le sinus en exécutait une.

Le tableau X suivant montre, d'accord avec notre expli-

Tableau X.

T_1	T_2	T_ϱ	T_4	T_5
14,8	15,0	16,1	15,2	15,0
15,0	15,2	16,4	15,2	15,0
14,5	14 8	31,2 = 2 × 15,6	17,0	15,8
14,6	14,0	29,4 = 2 × 14,7	16,3	14,7
14,7	15,2	29.2 = 2 × 14,6	16,3	15,7
14,8	15,0	29,0 = 2 × 14,5	16,0	15,0
14.9	14,9	29,7 = 2 × 14,8	16,2	15,0
15,0	15,0	26,7 = 2 × 13,3	15,7	15,2
15,0	15,0	28,8 = 2 × 14,4	16,5	15,5
15,0	15,0	30,0 = 2 × 15,0	16,0	15,0
15,0	15,0	28,3 = 2 × 14,2	15,8	15,2
15,0	15,1	31,0 = 2 × 15,5	16,9	15,3
15,0	14,9	31,0 = 2 × 15,5	16,2	15,0
15,0	15,0	29,5 = 2 × 14,8	16,7	15,0
15,0	15,0	30,1 = 2 × 15,1	16,0	15,0
15,2	15,2	29,2 = 2 × 14,6	16,0	15,0
15,2	15,0	29,0 = 2 × 14,5	16,0	15,3
15,2	15,2	30,6 = 2 × 15,3	16,0	16,0
15,2	15,0	30,0 = 2 × 15,0	17,0	15,4
15,4	15,6	31,6 = 2 × 15,8	17,0	16,1
15,4	15,4	30,0 = 2 × 15,0	16,0	15,0
15,5	15,5	32,2 = 2 × 16,1	16,9	16,0
15,5	14,6	29,3 = 2 × 14,7	16,0	15,0
15,6	16,0	31,0 = 2 × 15,5	16,1	15,4
16,0	15,7	30,0 = 2 × 15,0	16,3	15,7
16,0	15,8	31,9 = 2 × 15,8	17,3	15,8
14,2	14,7	44,4 = 3 × 14,8	16,3	15,2
14,6	14,8	44,3 = 3 × 14,8	16,5	15,0
15,0	14,8	45,6 = 3 × 15,2	16,8	15,1
15,0	15,0	45,0 = 3 × 15,0	16,0	14,8
15,0	15,0	43,0 = 3 × 14,3	15,8	15,4
15,0	14,8	44,4 = 3 × 14,8	16,0	15,5
15,1	15,2	46,0 = 3 × 15,3	16,2	15,2
15,2	15,6	46,0 = 3 × 15,3	17,0	15,2
15,4	15,8	48,8 = 3 × 16,3	17,5	16,1
15,6	15,3	48,0 = 3 × 16,0	17,0	16,6
1,50	15,0	61,6 = 4 × 15,4	17,6	15,9
15,2	15,1	62,0 = 4 × 15,5	17,4	16,1

cation, que la durée des intervalles entre le début des dernières A_s spontanées et la fin du repos compensateur de A est égale à un multiple simple de la période normale. Dans



Fig. 19.

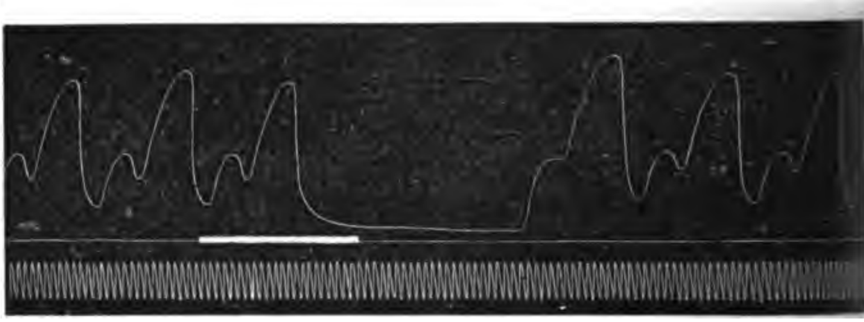


Fig. 20.

la fig. 19 cette durée est de deux fois, dans la fig. 20 de trois fois la longueur de cette période.

Dans le tableau précédent sont rassemblés en outre un certain nombre de cas analogues, provenant tous du même cœur, et instructifs encore à d'autres points de vue. Le temps est donné en dixièmes de secondes (une vibration de diapason = 0,1″). T_ϱ représente les périodes dans lesquelles tombait l'excitation.

Dans tous les exemples précédents, qu'il me serait facile de multiplier, la durée des périodes qui font suite au repos compensateur est notablement augmentée, et dans une pro-

portion plus forte que cela n'a généralement lieu lors de l'excitation directe des *A*. Même la durée de T_ϱ montre déjà souvent quelque chose de ce retard. Mais l'inverse peut également avoir lieu. Tout ceci me paraît s'expliquer sans peine par ce que, le sinus étant électriquement excité, il arrive plus facilement que les fibres du vague reçoivent une excitation, et de même les foyers automatiques situés dans le voisinage des orifices des grosses veines.

Si l'excitation extraordinaire du sinus tombe au moment même de la systole, il n'est pas rare, alors même que l'on emploie des intensités de courant très-fortes, que tout effet quelconque fasse défaut. Il n'y a donc pas davantage de repos compensateur. On observe plutôt une légère prolongation de la pause suivante. La fig. 21 en donne un exemple, provenant du même cœur que les fig. 19 et 20.

La courte excitation tétanique du sinus tombe ici dans les instants qui précèdent l'A_s ou au début de celle-ci, c'est-à-dire au moment de la contraction du sinus. Le seul résultat sensible consiste en une prolongation insignifiante de la pause suivante. Pendant que celle-ci s'accomplit, le levier écrivant descend un peu plus bas que d'habitude, car le cœur se relâche un peu plus et se remplit d'une plus grande quantité de sang. C'est pour cette raison que la V_s immédiatement suivante est légèrement augmentée.

On peut observer aussi accidentellement qu'à l'excitation électrique directe du sinus il y ait une intervention plus énergique de la part des fibres inhibitrices du vague excitées. Comme à la suite de l'excitation du tronc du pneumogastrique, alors même que les excitations n'ont agi que pendant un temps très-court, presque un seul instant, cette intervention se fait sentir cependant dans toute une série de périodes. Souvent elle atteint son maximum dans la deuxième. On en trouve un exemple fig. 22.

On remarquera encore ici le raccourcissement que fait subir à l'intervalle A_s—V_s la prolongation de la pause. J'ai

décrit jadis cet effet en détail [1]). On observera en outre que la durée des contractions auriculaires n'a pas subi cette influence.

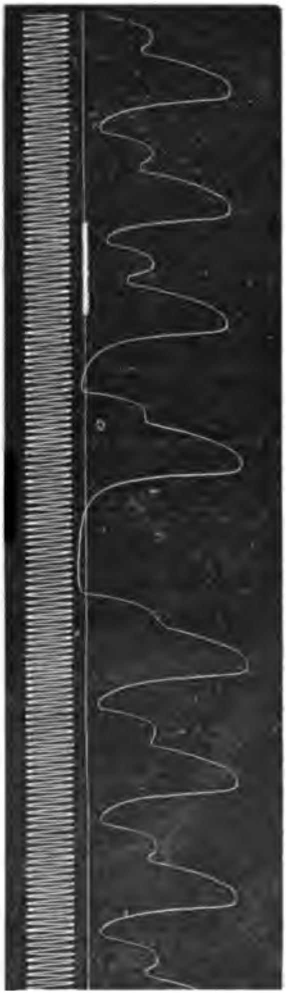


Fig. 22.



Fig. 21.

C'est au contraire ce qui a lieu accidentellement, sans ralentissement simultané des pulsations, dans d'autres expériences, telles que celle de la fig. 23.

[1]) *Arch. néerl.* T. XXVIII, p. 272 suiv.

Il s'agit évidemment ici de l'excitation simultanée des fibres inhibitrices provenant du vague. La dépression des systoles auriculaire est le plus forte dans la deuxième période après

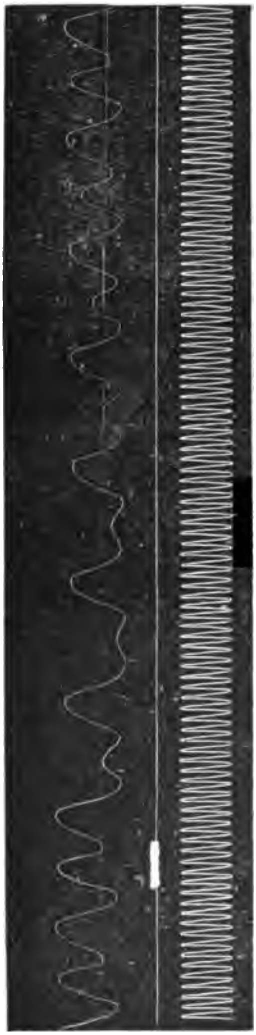


Fig. 23.



Fig. 24.

l'excitation, et disparaît si lentement, que la dernière des A, qui a été figurée, la septième après l'excitation, n'est pas encore revenue à la hauteur primitive. Les modifications

subies sont absolument les mêmes que celles qui se produisent lors de l'excitation soit directe soit par voie réflexe de la branche cardiaque du pneumogastrique, par exemple quand on excite l'intestin [1]). Les systoles ventriculaires sont plus petites après l'excitation et semblent donc en apparence affaiblies. Mais ceci provient très-probablement de ce que par suite de l'affaiblissement des contractions auriculaires le ventricule s'est rempli d'une moindre quantité de sang.

Le plus souvent, de même qu'à l'excitation du tronc du pneumogastrique, l'action déprimante subie par les contractions auriculaires se combine avec l'augmentation de la durée du périodes. On en trouve un exemple fig. 24.

Ici l'action déprimante est relativement la plus forte. Ces expériences, surtout celles que représentent les figs. 22 et 23, mettent donc en relief ce fait important, d'abord relevé par M. Nuel [2]), que l'affaiblissement du pouvoir de contraction et l'accroissement de la durée des périodes, en d'autres termes le ralentissement des pulsations, sont des phénomènes complètement indépendants l'un de l'autre. Ils doivent donc sans le moindre doute leur origine à des actions du vague sur des éléments différents du cœur. L'affaiblissement des contractions est due, à ce que je crois, à une action directe sur les fibres musculaires des oreillettes, le ralentissement des pulsations à une action sur les foyers de l'excitation automatique, aux orifices veineux du cœur.

Résumé des résultats.

Les expériences précédentes sur le stade réfractaire et le repos compensateur ont rigoureusement démontré, je crois, que le rhythme normal du cœur a sa cause dans une propriété particulière de la substance musculaire de cet organe. Cette

---

1) *Arch. néerl.* T. XXVIII. Pl. 2, figs. 2 et 12.

2) Nuel. Over den invloed van vagusprikkeling enz. *Onderzoek. physiol. labor. Utrecht.* Derde reeks, II. 1893, p. 304 suiv.

propriété consiste en ce que la substance musculaire perd passagèrement son excitabilité (phase réfractaire) sous l'influence d'une excitation efficace, et en ce qu'ensuite l'excitation normale, venant des orifices veineux, n'est pas continue, mais périodique et de même rhythme que les pulsations du cœur.

La première de ces deux circonstances, rapprochée du fait que l'excitation physiologique spontanée doit être considérée comme relativement peu intense, conduit à ce résultat que chaque division du cœur excitée par voie physiologique ne peut jamais présenter d'activité continue, mais doit agir périodiquement. Il faut considérer de plus que l'excitation spontanée n'affecte pas simultanément en tous ses points, ni même en des points nombreux, la musculature de chaque division du cœur, mais toujours en relativement peu d'endroits, d'où l'excitation doit se propager par transmission musculaire.

Les perturbations de la périodicité normale et du rhythme normal sous l'influence d'excitations artificielles supplémentaires, telles par exemple que nous les observons d'une manière si frappante dans le phénomène du repos compensateur, s'expliquent par les mêmes raisons. Il faut admettre de plus que les excitations spontanées du cœur ne sont pas produites d'une manière continue, mais périodiquement et dans le même rhythme que les battements cardiaques.

Mes expériences ont apporté de nouveaux faits à l'appui de cette manière de voir, mais il ne faudrait pas en conclure que les faits déjà connus ne suffisent pas déjà à la rendre plausible. Elle me paraît déjà s'imposer quand on se rappelle l'observation si ancienne qu'à la mort du cœur la fréquence des pulsations ventriculaires continue à être dans un rapport simple avec celle des pulsations auriculaires. Les deux divisions cardiaques battent d'abord sur le même rhythme, plus tard il n'y a plus qu'une V_s sur n A_s, n étant toujours un nombre entier. Quand on songe aux nombreuses différences histologiques et physiologiques qui distinguent les oreillettes et le ventricule, ce fait me semble conduire, si l'on admet une

production continue des excitations motrices du cœur, à l'absurdité l'une harmonie préétablie entre A et V. Mais si l'on était cependant encore tenté de s'en tenir à l'opinion contraire, que l'on se rappelle l'expérience, classique dans sa simplicité, de M. Gaskell [1]). Cet auteur montra que chez le cœur battant de lui-même l'élévation de température du ventricule seul n'augmente pas le nombre des pulsations auriculaires! C'est seulement en chauffant les oreillettes dans le voisinage des orifices veineux, où prennent naissance les excitations normales, que l'on parvient à accélérer leurs pulsations. M. Dastre n'a guère pu avoir eu déjà connaissance des expériences de M. Gaskell quand il croyait pouvoir démontrer que le repos compensateur était un phénomène dû au système nerveux intracardiaque. Elles semblent avoir échappé à M. Kaiser, sinon cet auteur n'aurait pu croire plus longtemps à une excitation physiologique continue du ventricule.

L'idée développée ici de l'origine du rhythme cardiaque, malgré qu'elle ait été uniquement conçue à propos de recherches sur le cœur de la grenouille, peut cependant sans le moindre doute être étendue au cœur de tous les vertébrés. Il s'agit ici en effet d'un principe tout-à-fait général, qui trouve déjà sa cause dans les propriétés les plus élémentaires de la substance musculaire du cœur. Or la généralité de ces propriétés a été démontrée à tant de points de vue divers et chez des représentants si nombreux de toutes les classes de vertébrés que l'on peut sans danger élever ses conclusions sur cette base. J'ai donc cru pouvoir me dispenser provisoirement de recherches spéciales sur le cœur d'autres animaux, ainsi d'animaux à sang chaud.

Une seule circonstance pourrait donner lieu au doute: les idées ici exprimées ne rendent pas compte de la signification

---

[1]) W. N. Gaskell. On the rhythm of the heart of the frog. etc. *Philos. Transact.* vol. CLXXIII. (Read 22 Dec. 1881). p. 995.

des nerfs et ganglions intracardiaques. On ne peut naturellement sans cela songer à une théorie complète de l'activité du cœur. Mais on ne peut cependant y voir une objection à nous faire, car nous n'avons eu que cette seule intention d'expliquer les phénomènes du rhythme. Et il n'est pas nécessaire de considérer le système nerveux intracardiaque comme la cause de ces phénomènes, aussi longtemps qu'il y a moyen de découvrir encore d'autres fonctions, accomplies par ce système. Quelles sont ces fonctions? C'est ce que nous étudierons dans un travail ultérieur.

SUR LES

POINTS CARDINAUX DE L'ŒIL POUR LES LUMIÈRES DE COULEUR DIFFÉRENTE

PAR

W. EINTHOVEN.

On ignore encore à présent l'influence de la dispersion sur la position des points cardinaux de l'œil, les foyers principaux exceptés. Et cependant, il paraît désirable de connaître les déplacements subis par les points principaux et nodaux, quand l'œil reçoit des rayons lumineux de réfrangibilité différente. On s'est contenté, dans l'étude de bien des phénomènes causés par la dispersion, de se servir de l'œil élémentaire de Listing à un seul plan de réfraction. Il en a été notamment ainsi pour les phénomènes que l'on peut expliquer par le déplacement relatif des images rétiniennes différemment colorées [1]). Dans l'œil élémentaire de Listing, le point principal et le point nodal uniques demeurent invariables, quels que soient les rayons qui tombent sur l'œil. Il suffit donc dans les constructions de tenir compte du déplacement des foyers principaux. Mais la question se pose de savoir si les résultats de la construction ne seraient pas considérablement modifiés si à la place de l'œil élémentaire de Listing on mettait l'œil

---

[1]) W. Einthoven. Stéréoscopie dépendant d'une différence de couleur. *Archives Néerlandaises*, 1886, T. 20, p. 361.

Dr. A. Schapringer. Zur Theorie der „Flatternden Herzen". *Zeitschr. f. Psych. und Physiol. der Sinnesorgane*, 1894, Bd. V. S. 385. — Findet die Perception der verschiedenen Farben nicht in ein und derselben Lage der Netzhaut statt? *Pflügers Archiv*, 1895, Bd. 60, S. 296.

non-simplifié du même auteur [1]) En effet, sous une incidence oblique des rayons lumineux, il faut que le déplacement des points nodaux entraine un déplacement des images rétiniennes.

Pour calculer l'influence de la dispersion sur la place des points cardinaux dans l'œil, il faut connaître la dispersion de chacun des milieux réfringents de l'œil séparément. M. le docteur J. J. Kunst a opéré dans mon laboratoire une série de mesures de dispersion [2]). Il trouva que $n_F - n_D$ s'élève

pour l'humeur vitrée	à 0,004	en	moyenne;
„ „ aqueuse	„ 0,004	„	„
„ la couche externe du cristallin	„ 0,005	„	„
„ „ „ moyenne „ „	„ 0,006	„	„
„ le noyau du cristallin	„ 0,006	„	„ [3]).

Dans le calcul des points cardinaux qui va suivre, j'ai admis que

pour l'air $n_D = n_F = 1$;
pour les humeurs aqueuse et vitrée $n_D = 1,337$, $n_F = 1,341$;
pour la substance du cristallin $n_D = 1,447$, $n_F = 1,454$.

Les indices de réfraction admis pour les humeurs aqueuse et vitrée sont des valeurs moyennes, calculées d'après un grand nombre de mesures Les indices admis pour le cristallin ne sont pas des moyennes. D'après Helmholtz, le cristallin de l'œil humain, formé de couches différentes, réfracte plus fortement la lumière qu'il ne le ferait s'il était

---

[1]) Mon attention fut d'abord appelée sur ce fait par M. le professeur J. Bosscha à Harlem; et plus tard encore par M. Schapringer à New-York.

[2]) J. J. Kunst. Beiträge zur Kenntniss der Farbenzerstreuung und des osmotischen Druckes einiger brechenden Medien des Auges. Inaugural-Dissertation, 1895. Voir aussi *Onderzoekingen, gedaan in het physiologisch laboratorium te Leiden*, 2e Reeks, Dl. II.

[3]) Les nombres ici rapportés ont été abrégés à la troisième décimale.

homogène et si toute sa masse possédait l'indice de réfraction du noyau. Je suis parti, dans le calcul des points cardinaux, suivant en ceci l'exemple de Listing et d'Helmholtz, de l'idée d'un cristallin homogène; et j'ai donc pris l'indice de réfraction égal à celui du noyau, choisissant un noyau à indice de réfraction élevé. M. Kunst avait trouvé pour ce noyau (provenant d'un œil de vache) $n_D = 1,447$ et $n_F - n_D = 0,007$.

J'ai admis ensuite pour

le rayon de la cornée	8	mm.
„ „ „ „ face antérieure du cristallin . . .	10	„
„ „ „ „ „ postérieure „ „ . . .	6	„
la distance de la face antérieure du cristallin au sommet de la cornée	3,6	„
la distance de la face postérieure du cristallin au sommet de la cornée	7,2	„

Le calcul des distances focales principales de la cornée s'est fait d'après les formules

$$f = \frac{r}{n-1} \text{ et } f^* = \frac{rn}{n-1},$$

dans lesquelles f et f^* représentent les distances focales principales antérieure et postérieure, r le rayon de courbure et n l'indice de réfraction de l'humeur aqueuse.

Le calcul des points cardinaux du cristallin s'est fait d'après les formules suivantes [1]):

$$F = F^* = \frac{n_1 n_2 r_1 r_2}{(n_2 - n_1)\,[n_2 (r_2 - r_1) + (n_2 - n_1)\, d]},$$

$$h_1 = \frac{n_1\, dr_1}{n_2(r_2 - r_1) + (n_2 - n_1)d} \text{ et } h_2 = -\frac{n_1\, dr_2}{n_2(r_2 - r_1) + (n_2 - n_1)d},$$

dans lesquelles F et F^* représentent les distances principales, r_1 le rayon de la face antérieure, r_2 celui de la face postérieure du cristallin, n_1 l'indice de réfraction des humeurs

---

[1]) Voir H. von Helmholtz. Handbuch der physiol. Optik, 2. Aufl. S. 81 u. 82.

aqueuse et vitrée, n_2 l'indice de réfraction du cristallin, d l'épaisseur du cristallin, h_1 la distance du foyer principal antérieur à la face antérieure du cristallin et h_2 la distance du foyer principal postérieur à la face postérieure du cristallin.

La composition du système entier de l'oeil déduite de ses deux éléments: la cornée et le cristallin, s'est faite d'après le méthode de M. Abbe [1]). J'ai employé à cet effet les formules suivantes:

$$\varphi = -\frac{fF}{\Delta}, \quad \varphi^* = \frac{f^* F^*}{\Delta},$$

$$z = \frac{ff^*}{\Delta}, \quad z^* = -\frac{FF^*}{\Delta},$$

dans lesquelles f et f^*, F et F^*, φ et φ^* représentent respectivement les distances focales principales antérieure et postérieure de la première partie élémentaire: la cornée; de la deuxième: le cristallin, et du système entier: l'oeil. Quant à Δ, c'est la distance du foyer principal antérieur du cristallin au foyer principal postérieur de la cornée. Enfin z représente la distance du foyer principal antérieur de la cornée au foyer principal antérieur du système entier, et z^* la distance du foyer principal postérieur du cristallin au foyer principal postérieur du système entier.

Tous les points cardinaux ont été calculés deux fois, d'abord pour les rayons de la raie D de Fraunhofer, et après pour les rayons de la raie F. Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau suivant.

Le lieu des différents points est donné dans les colonnes 2 et 3 par leur distance au sommet de la cornée. Cette distance est positive quand le point est situé derrière la cornée, et négative quand il est situé devant. Dans la colonne 4 les valeurs ont été prises positivement quand les distances pour

---

[1]) Voir L. Dippel. Handbuch der allgemeinen Mikroskopie, 1882, 2. Aufl. S. 26.

les rayons plus réfringents sont plus petites que pour les autres, ou que les points cardinaux pour les rayons plus réfringents sont plus proches du sommet de la cornée que ceux des rayons moins réfringents. Dans le cas contraire les valeurs deviennent négatives. Toutes les valeurs sont exprimées en millimètres, et calculées à la cinquième décimale près. On peut les considérer comme exactes jusqu'y compris la quatrième décimale.

	pour les rayons de la raie *D*.	pour les rayons de la raie *F*.	Différence pour les rayons *D* et *F*.
Distance focale principale antérieure de la cornée.........	23,7389	23,4604	0,2785
" " " postérieure de la cornée...... ..	31,7389	31.4604	0,2785
" " " du cristallin...	46,3727	45,2942	1,0785
» du point principal antérieur du cristallin *derrière* sa face antérieure...	2,1151	2,1121	0,0030
Distance du point principal postérieur du cristallin *devant* sa face postérieure ...	1,2691	1,2672	0,0019
Distance des deux points principaux du cristallin l'un à l'autre	0,2158	0,2207	−0,0049
Distance focale principale postérieure de l'œil	20,3300	20,0581	0,2719
" » » antérieure » »	15,2057	14,9575	0,2482
Lieu du premier point principal.........	1,8501	1,8862	−0,0361
» " deuxième » "	2,2702	2,2909	−0,0207
Distance des deux points principaux l'un à l'autre............................	0,4201	0,4047	0,0154
Lieu du premier point nodal...........	6,9744	6,9868	−0,0124
» » deuxième » »	7,3945	7,3915	0,0030
" » foyer principal antérieur.......	−13,3556	−13,0713	0,2843
" " » " postérieur.......	22,6001	22,3490	0,2511

La circonstance la plus importante pour les phénomènes de dispersion dans l'œil, c'est l'influence de la dispersion sur la position du point nodal postérieur et du foyer principal

postérieur. Nous voyons que le point nodal postérieur pour les rayons bleus (F) est situé 3 μ en avant du point nodal postérieur pour les rayons jaunes (D), une distance si petite que l'on peut sans doute la négliger dans la plupart des cas où l'on étudie le déplacement mutuel d'images rétiniennes différemment colorées.

La différence de la distance focale principale a déjà été calculée et mesurée de différentes manières par d'autres auteurs. Mais les valeurs obtenues ne peuvent être directement comparées au résultat par nous obtenu. Car notre calcul s'applique à l'intervalle $n_F - n_D$, tandis que les autres auteurs sont partis de l'intervalle $n_G - n_C$ ou même $n_G - n_B$ [1]).

Helmholtz [2]) a pris comme base de son calcul l'œil simplifié de Listing, dont l'unique plan de réfraction a un rayon de courbure de 5,1248 mm. Il admet que le milieu réfringent est de l'eau. Les valeurs, données par Fraunhofer, des indices de réfraction, dans l'eau, de rayons de couleurs différentes, permettent de calculer aisément les valeurs des distances focales principales. Helmholtz trouve,

pour les rayons de la raie C, $f^* = 20{,}574$ mm.
» » » » » » G, $f^* = 20{,}140$ mm.
La différence est de 0,434 mm.

Si nous appliquons le même calcul aux rayons des raies D et F, nous trouvons,

pour les rayons de la raie D, $f^* = 20{,}488$ mm.
» » » » » » F, $f^* = 20{,}295$ mm.
La différence est de 0,193 mm.

Le calcul effectué plus haut, pour l'œil non-simplifié, donne ici 0,248 mm. (voir le tableau). Le calcul approché pour l'œil simplifié conduit donc à une valeur trop faible.

---

1) Voir Dr. J. J. Kunst, l. c.
2) l. c. p. 158.

CHRISTIAN HUYGENS

PAR

J. BOSSCHA. [1])

Rendre les suprêmes honneurs à un ami est une des grandes douleurs de la vie. Comme une image dont aucune passion fugitive n'altère la sereine noblesse, ainsi nous apparaît le fond de son âme avec une clarté que les agitations de la vie n'admettaient pas toujours. De le voir ainsi au moment du dernier adieu rend plus cruelle l'amertume de la perte irréparable. Cette impression persiste et renouvelle, à chaque retour de la date funeste, le deuil de ceux dont il fut la joie.

Il en est autrement dans la grande famille humaine. Les distances d'espace et de temps changent, avec leurs proportions, la nature même des choses. Celui qui fut l'ami et le bienfaiteur de toute l'humanité nous est attaché par des liens moins sensibles, mais plus durables que les tendres fibres du cœur. Lorsque le cours incessant des années a depuis longtemps fait perdre de vue le groupe d'amis qui pleurait à son lit de mort, il arrive que sa figure de plus en plus semble s'élever, attire et enchaîne nos regards, mieux connue dans l'harmonie de ses grandes lignes, à mesure que la distance augmente. Les héros de la pensée ne peuvent être justement appréciés que par les générations qui suivent; car l'importance de leur œuvre, l'étendue de leur influence n'apparaissent qu'à la lumière de la science qu'ils ont fait naître.

---

[1]) Discours prononcé dans l'auditoire de l'Université d'Amsterdam, le 8 juillet 1895, à l'occasion du deuxième centenaire de la mort de Huygens.

Parlant et agissant par leurs travaux, ils ne cessent de nous appartenir. Le terme de leur vie est pour nous la fin d'une tâche, dont le souvenir élève l'esprit en nous mettant devant les yeux tout ce que peut embrasser une vie humaine bien employée.

Tel fut Christian Huygens. Quel autre sentiment ce 8 juillet, où deux siècles nous séparent de sa vie, peut-il exciter en nous, si ce n'est l'admiration de la grandeur de son œuvre et la reconnaissance des dons précieux de lumière et de vérité qu'il nous transmit?

Il dut s'écouler plus d'un siècle avant que l'on reconnût la valeur d'une de ses plus profondes spéculations. Un autre passa et sans cesse encore son image grandit et gagne en attraits. Tandis que les théories actuelles des forces de la nature s'approchent de plus en plus des vues de Huygens, de nouvelles données qui concernent sa personne viennent prêter couleur et vie à sa figure de héros. Des documents, extraits du trésor de la bibliothèque de Leyde, nous racontent ce qui se passa dans l'atelier spirituel du grand hollandais, ses luttes avec la matière réfractaire, la patience tenace de son merveilleux génie, les soins inépuisables qu'il ne cessa de donner au perfectionnement d'un même ouvrage, afin de satisfaire aux conditions presqu' excessives qu'il exigeait dans tout travail qui devait sortir de ses mains.

La publication de tout ce qui, dans la succession littéraire d'un homme célèbre, peut être déchiffré et rangé dans un ordre intelligible s'est montrée quelquefois une épreuve dangereuse. Examinée de trop près, l'image peut s'obscurcir, troublée par les passions humaines. Il est permis de croire que, pour cette raison, des manuscrits de haute valeur pour l'histoire des sciences nous sont restés cachés. Les éditeurs des lettres et des notes de Huygens n'ont pas connu cette difficulté. Déjà, en six gros in-quarto nous avons sous les yeux plus de la moitié de sa correspondance. Les détails qu'ils nous font connaître sur sa vie, sur ses relations avec ses amis et

parents, sur son attitude vis-à-vis de la jalousie et l'inimitié, sur tout enfin qui regarde son caractère, ne font que confirmer ce qu'on devait attendre d'un homme aussi scrupuleusement consciencieux dans ses recherches scientifiques. Rien ne trouble l'heureuse surprise de reconnaître que ce puissant penseur, homme comme nous, parmi nous et dans la vie ordinaire, compterait parmi les plus modestes et les plus attrayants.

Jamais il ne nous a paru si noble, et notre joie que si grande fut la valeur d'un homme et, — pourquoi le cacher, — d'un compatriote serait sans mélange, si nous ne sentions trop péniblement combien nous devons rester au-dessous de la tâche de retracer sa figure et d'honorer sa mémoire comme il le mérite.

Les destinées de la famille Huygens sont intimement liées à celles de notre patrie et de la maison d'Orange, dans la période la plus critique mais aussi la plus glorieuse de leur histoire. Le grand-père et parrain de Christian était, dès sa 27e année, secrétaire du Prince Guillaume Ier. Après la mort du Taciturne il accompagna le Prince Maurice dans ses campagnes, en qualité de secrétaire du Conseil d'Etat. Il assista ainsi et participa aux délibérations du Père de la patrie et aux brillants faits d'armes du Libérateur de notre territoire, fidèle et vaillant comme eux. Christian, le vieux, entreprit le coup audacieux de ravir du palais de l'ambassadeur espagnol à Londres le fils du commandant de vaisseau Hoorn. L'enfant y était retenu comme otage pour garantir l'exécution d'une entreprise des Espagnols contre Flessingue, à laquelle son père, de connivence avec le Stadhouder, avait feint de se laisser gagner. Le jour même où Hoorn devait conduire dans l'embûche l'ennemi de sa patrie, l'enfant, dont le Prince Guillaume avait garanti la sécurité, fut enlevé par le secrétaire Huygens, défendu à main armée contre les gens de Mendoza, et conduit en lieu sûr. Maintes fois, au cours du voyage en Hollande, la chance d'échapper aux poursuites de Mendoza sembla perdue, mais la fin heureuse de la péril-

leuse mission a dû réjouir d'autant plus le cœur du Taciturne, dont la parole se trouvait dégagée avec autant de circonspection que de hardiesse.

C'est à cette école de fermeté et de persévérance que fut élevé le poète Constantin. Son nom devait être le symbole de la constance avec laquelle il servirait la cause de la liberté. Constanter, comme il s'appelait lui-même, a pleinement satisfait aux vœux de son père. La maison d'Orange a rarement connu un serviteur d'une plus inébranlable fidélité. Toutefois les penchants de Constantin Huygens le portaient plutôt au service des Muses qu'aux rumeurs de la guerre. Et il est surprenant de voir tout ce que son intelligence pouvait embrasser: la langue et la littérature de toutes les nations et de toutes les époques, la musique, la peinture, les mathématiques, la mécanique, rien de ce qui est digne de connaître ne fut négligé. Son grand savoir étonnait, même au delà des frontières de la République. Il fut admiré par des amis tels que Hooft et Heinsius, Descartes et Balzac. Mais les soucis de sa charge, ses longs et nombreux voyages en qualité de membre et de chef d'ambassade, ne lui laissaient guère le loisir d'un travail soutenu. Un homme de tant de talent et de goût, dont l'intelligence sut démêler le sens des dépêches ennemies les plus habilement chiffrées, était un secrétaire et conseiller hautement estimé pour Frédéric Henri, l'ami des arts. Maintes fois aussi le Prince en a donné témoignage. Constantin toutefois ne nous a laissé aucune œuvre durable, qui augmente nos connaissances. Pendant les heures arrachées au sommeil, sous la tente, en marche à cheval, au milieu du bruit de la guerre, sans cesse il était occupé de ce que pouvait produire sa fantaisie: des formes et des images poétiques nouvelles, des épigrammes et des jeux de mots. Ce qu'un esprit aussi prompt appliqué à un travail sérieux, maintenu dans les droits chemins de la recherche et de la réflexion, aurait pu produire, c'est ce que son fils Christian allait montrer.

L'éducation des fils de Constantin portait les marques de l'époque où les efforts poussés à l'extrême étaient une chose ordinaire. Il est presque incroyable quel lourd fardeau d'études ils eurent à supporter dès leur plus tendre jeunesse. A l'âge de huit ans ils apprirent le latin, et dans sa dixième année Christian se servait familièrement de cette langue avec son frère Constantin. Leur père leur envoya du camp sous Grave des vers latins; ils trahissent les sentiments divers que lui inspiraient chacun de ses fils. L'aîné, Constantin, lui apparaît, dans ses trop brillantes espérances, comme un futur poète „tel qu'il n'y en a pas encore eu au monde." Envers son petit Christian le ton dont il parle est moins emphatique mais plus affectueux. Il l'appelle „le miel de son cœur, son mignon, son gentil et élégant garçonnet", qui lorsque père reviendra du camp sera récompensé par une pluie d'or des vers envoyés à l'occasion de sa fête. Et toute sa vie le père a conservé ce sentiment plus tendre à l'égard de Christian. En dépit de ce qu'il assure chérir au même degré tous ses enfants, on lit clairement dans ses lettres que c'est toujours Christian dont l'adieu lui est le plus affligeant, l'absence le plus pénible.

Dès l'âge de huit ans l'enfant connut les quatre opérations de l'arithmétique et la règle de trois. En même temps il apprit le chant, et avant que l'année ne fût écoulée il savait „chanter avec grande justesse dans toutes les clefs toute espèce „de morceaux de musique." A neuf ans il apprit la géographie et l'emploi du globe pour trouver l'heure du lever et du coucher du soleil dans toutes les saisons. A dix ans il apprit la versification latine et le violon, à onze le luth et à douze la logique.

On serait tenté aujourd'hui de se demander comment de pareilles études pouvaient être supportées par Christian qui était d'une constitution faible et délicate. Mais les enfants de Constantin avaient, à l'âge le plus difficile, le privilège d'être instruits par leur père, et combien celui-ci s'y entendait

à tenir leur intérêt en éveil, c'est ce que l'on peut voir par une des petites pièces de vers, composées par Constantin à cette époque, „sur Christian qui me suit partout comme „un petit chien." Cependant, lorsque d'année en année les campagnes du Prince tinrent le père éloigné de la maison, l'éducation des enfants dut être confiée à des professeurs, Myrkinius et Bruno. On doit douter que ce dernier fût un bon maître pour le jeune Christian. Nous connaissons Henricus Bruno par les lettres latines qu'il était chargé d'écrire tous les quinze jours à Constantin pour lui rendre compte des progrès de ses élèves. Ces lettres sont des modèles de prétentieux mauvais goût, écrites sous la préoccupation trop visible de faire sa cour au père haut placé et influent, en affectant l'admiration pour la poésie, en faisant étalage de savoir, tout en se perdant dans un verbiage absurde.

Pour un enfant aussi vif que Christian ce devait être un tourment que d'avoir un tel maître. Quelle que fût son habileté au calcul, dans l'emploi du globe, en musique, il y avait une chose qui lui donnait de la peine: composer des vers latins. Ce fut en vain que Bruno l'importunait sans cesse, que le frère Constantin lui prêtait un bienveillant secours, sa muse latine était et restait paresseuse. Bruno nous a conservé les premiers vers latins, un distique que Christian à l'age de dix ans a péniblement élaboré:

Jam primum tantum compono carmen et oro
Excuses jam me, post meliora dabo.

Le suivant, en effet, était meilleur, de forme irréprochable, et non sans ironie naïve vis-a-vis du père dont l'amour de la poésie faisait indirectement souffrir le fils.

O Pater, in sylvâ liceat mihi ludere clavâ;
Per lusum clavae nulli periere poetae.

Une époque plus heureuse commença lorsque après le latin

et le grec, le français, l'italien et le clavecin, Christian put aborder les principes de la mécanique. Ce fut aussitôt la branche de prédilection, une récréation plutôt qu'un travail. Les heures de jeu furent consacrées à copier des figures et des modèles. Bientôt il s'essaya à construire des machines, et avant la fin de l'année Christian s'était fabriqué lui-même un tour de charpentier.

A cette grande diversité d'exercices vinrent s'ajouter dans le courant des deux années suivantes les mathématiques sous maître Stampioen, l'équitation et la danse. Après ce dernier complément d'études les deux enfants furent jugés suffisamment préparés pour être inscrits comme étudiants en droit à l'Université de Leyde. Christian venait d'atteindre l'âge de seize ans.

A Leyde il eut le privilège de trouver dans Van Schooten un excellent maître pour l'étude qui l'attirait plus que la jurisprudence. Van Schooten était un très-habile géomètre, ami de Descartes, et en correspondance suivie avec le père Mersenne, le confident du grand philosophe, travailleur scientifique infatigable, le correspondant universel de presque tous les mathématiciens de son temps. Bientôt, l'année qui suivit l'arrivée de Christian, le nom de Van Schooten allait se répandre dans le monde scientifique par la publication de son *Traité des sections coniques* et les deux premiers livres des *Exercices mathématiques*. Mais déjà à cette époque, un peu plus d'un an et demi après sa première leçon, l'élève de Van Schooten s'était si bien fait connaître que le père Mersenne pria le jeune Huygens de lui donner son avis sur le nouvel ouvrage de son professeur.

Van Schooten, quelques semaines après sa première rencontre avec Christian, avait envoyé à Descartes un écrit de son nouvel élève touchant „une invention de mathématiques." Descartes, tout en observant que le jeune Huygens „n'y eût pas trouvé tout à fait son compte, ce qui „n'était nullement étrange pour ce qu'il avait cherché une chose

„qui n'a jamais été trouvée de personne," en fut tellement satisfait qu'il n'hésita pas à prédire que l'auteur deviendrait „excellent en cette science." Bientôt le père Mersenne avait envoyé à Constantin Huygens des problèmes destinés à être soumis à son fils, qui s'occupait de mathématiques, et ainsi s'était établie une correspondance entre Mersenne et Christian. Dans une de ses lettres, en démontrant que, contrairement à ce qui était admis alors, une corde suspendue à ses deux bouts ne prend pas la forme d'une parabole, en examinant ensuite de quelle manière la corde doit être chargée pour réaliser cette courbe, Christian avait donné des preuves de jugement et de perspicacité plus que suffisantes pour motiver une entière confiance dans la sureté de sa critique.

Van Schooten était plus qu'un savant géomètre, c'était encore un homme d'un excellent caractère. Il s'est toujours sincèrement réjoui du succès de son élève et est resté toute sa vie pour Christian, dans leurs relations scientifiques, l'ami le plus intime et le plus éprouvé. En ce jour consacré à la mémoire de Huygens le nom de van Schooten doit être salué avec honneur et reconnaissance.

Trop tôt ils durent se séparer. A peine les deux frères eurent ils passés deux années à Leide, que l'aîné alla remplir une charge pour assister son père en sa qualité de Secrétaire du Prince. Frédéric Henri, après avoir reconquis Bréda, avait fondé en cette ville un Athénée, le Collegium Arausiacum, dont le poète Constantin était un des plus zélés curateurs. Celui-ci y avait déjà envoyé comme étudiant son troisième fils Louis, et Christian, resté seul à Leide, alla rejoindre son frére à Bréda. Il y vint habiter chez Dauber, professeur de jurisprudence. Le souci du père de ménager à son fils un avenir dans une carrière politique fut sans doute le motif principal de ce changement. Mais le goût des mathématiques continua de prévaloir. C'est à Bréda que Christian réunit les matériaux du premier ouvrage qu'il allait publier. Et

pendant qu'il exerçait son génie naissant dans des lettres à Mersenne et van Schooten, et en cherchant les paralogismes dans le volumineux traité de Grégoire de St. Vincent sur la quadrature du cercle, Dauber traçait dans une lettre au père Constantin ce portrait du jeune étudiant:

„Je n'ai pas encore vu tant de sagesse et de savoir, un „esprit si vif, un jugement si exquis, une diligence si extra-„ordinaire, une conversation si honnête et modeste et tant „d'autres belles qualités rassemblées en qui que ce soit en un „âge si tondre."

Le séjour de Bréda dura deux ans. Selon l'usage du temps l'éducation devait se terminer maintenant par un voyage. Une ambassade partant pour le Danemarck en fournit l'occasion. Le chef Henri de Nassau comptait sur l'assistance en matières juridiques de l'élève de Dauber; le jurisconsulte en herbe rêvait de pousser son voyage jusqu'en Suède pour y rencontrer Descartes et la reine Christine. La joyeuse cour de Flensbourg ne paraît pas avoir réclamé beaucoup de diplomatie, et les rigueurs de la saison firent échouer les projets de Suède.

De retour à la Haye, Huygens s'occupa aussitôt à rédiger et rassembler les problèmes conçus et résolus dans le cours de ses études à Leyde et à Bréda, ainsi que les observations auxquelles le livre de Saint-Vincent lui avait donné lieu. Van Schooten, auquel il communiqua son travail, fut si surpris „de la subtilité des inventions et de la clarté des démonstrations" qu'il engagea Christian à le publier. L'étroite relation qui existait entre les sujets de ses premiers exercices et les propositions de Saint-Vincent induisirent Christian à ajouter à ses problèmes un examen critique du livre de ce dernier.

C'est sous cette forme que parut le premier ouvrage de Huygens, suivi bientôt d'un deuxième sur le calcul approché de la circonférence du cercle et sur quelques problèmes

célèbres par leur difficulté. La forme et le fonds révélaient à l'instant la main d'un jeune maître.

Grégoire de Saint-Vincent était un jésuite de soixante-cinq ans, renommé par son savoir. Jamais il n'a reconnu publiquement son erreur. Quelques années après l'apparition de la critique, un des disciples de Saint-Vincent a fait une tentative pour attaquer l'adversaire de son maître. Il fut réfuté sans peine. Mais les premiers rapports avec Saint-Vincent ont donné lieu à une correspondance qui forme un épisode remarquable dans la vie si remplie de Christian Huygens. Saint-Vincent est devenu non seulement un admirateur sincère, mais aussi un ami de plus en plus dévoué de son premier antagoniste scientifique. Il était heureux de pouvoir rapporter à Huygens comment un de ses élèves, Gottignies, avait démasqué à Rome l'horloger du pape, lequel voulut se faire passer pour l'inventeur d'une horloge qui se trouva n'être qu'une copie de l'horloge à pendule de Huygens. Plus tard il se réjouit de pouvoir écrire que le père jésuite Fabri, qui avait entrepris en Italie une campagne violente contre l'explication de l'anneau de Saturne, avait fini par reconnaître la justesse des vues du jeune hollandais.

Huygens de son côté, ne méconnaissant pas les réels mérites de Saint-Vincent, a recommandé à un jeune allemand, que l'*Horologium Oscillatorium* avait porté à s'occuper de mathématiques, l'étude des œuvres du jésuite; et c'est ainsi qu'échut à la mémoire de ce dernier la louange reconnaissante du grand Leibnitz.

L'abbé Monchamp, qui l'année dernière a tiré des premiers volumes publiés par la Société hollandaise des Sciences un remarquable mémoire sur les correspondants belges du grand Huygens, fait observer qu'ils étaient, tous les neuf, des ecclésiastiques, parmi lesquels six pères jésuites. Fait surprenant, quand on se rappelle que Huygens était protestant, d'une famille qui, par ses étroites relations

avec les premiers Stadhouders, était plus que tout autre engagée dans l'âpre lutte religieuse et politique de cette époque. Ce détail peint bien l'esprit et le caractère de Christian. Il avait en aversion tout conflit, surtout ceux que créent les différences de sentiment et d'intérêt entre les hommes. Son attention et ses efforts ne se portaient que sur la recherche des vérités qui sont évidentes pour chacun. Il vivait dans le ciel serein de la science, au-dessus de la foule agitée des hommes, et si évidemment pures étaient ses intentions et si grande sa puissance que, vers ces hautes sphères, il attirait à lui les plus éminents de toute opinion.

Outre les trois ouvrages cités, Huygens en a publié encore séparément sur les mathématiques un autre qui à lui seul suffirait à sa renommée. C'est un mémoire intitulé: *Tractaet van Rekeningh in Spelen van Gheluck* (Traité du calcul des jeux de hasard), écrit dans sa 28e année, et paru comme appendice au cinquième livre des *Exercices mathématiques de* van Schooten. Cet ouvrage est le premier qui traite de la théorie des chances. Il renferme les principes d'une doctrine, alors entièrement nouvelle, qui, aujourd'hui, dans la théorie des probabilités avec ses importantes applications au calcul des observations et celui des lois de mortalité s'est développée en une science spéciale. Jacques Bernoulli plaça, en 1713, le traité de Huygens en tête de son *Ars conjecturandi.*

Nombreuses, au contraire, furent les contributions à la géométrie, fournies par Huygens dans ses lettres, dans les journaux et ses propres ouvrages traitant d'autres sujets, quand il avait besoin de ce puissant auxiliaire pour inventer de nouveaux instruments ou découvrir des lois physiques.

Il a indiqué lui-même le caractère distinctif de son œuvre mathématique. Montrant à van Schooten avec sa clairvoyance habituelle le côté faible et même par un exemple bien choisi la faillibilité de la méthode des indivisibles de Cavalieri, telle que van Schooten la lui avait

transmise, il dit: „Je suis ainsi fait que, en géométrie, „j'attache moins de prix aux résultats qu'à la solidité du „raisonnement et à la clarté de la démonstration."

Toutefois, on ne peut mieux mesurer son génie mathématique que par l'estime des plus éminents géomètres qui lui ont succédé. Condorcet, dans son éloge de Huygens, nous en a conservé un témoignage précieux. „On voit," dit-il, „dans la correspondance littéraire de Leibnitz et de Ber„nouilli, où ces deux illustres amis se confient leurs plus „secrets sentiments, quelle profonde estime ils faisaient de „Huygens, combien ils étaient avides de ses manuscrits et „jaloux d'y trouver leurs opinions, et avec quel triomphe ils „opposaient le seul jugement de Huygens à la foule des „adversaires qu'avait attirés aux calculs de l'infini le double „démérite d'être nouveaux et sublimes. Si quelque chose a „droit de flatter l'amour-propre, ce sont de tels éloges, donnés „par de grands hommes dans le secret, et auxquels la mali„gnité ne peut soupçonner aucun motif qui en diminue „le prix."

Du temps des premières études de Huygens datent également ses contributions à la physique et la mécanique. Elles ouvrent la série des grands travaux par lesquels Huygens a exercé l'influence la plus profonde et la plus durable sur notre connaissance de la nature et aussi sur notre vie pratique.

Pour bien comprendre la place que Huygens a occupée parmi les physiciens du dix-septième siècle, pour expliquer le sort que trouva son œuvre après sa mort, il faut avoir égard aux idées philosophiques de son temps.

Le système de Descartes occupait à cette époque tous les esprits; il n'avait pas de partisan plus enthousiaste que le maître de Huygens, van Schooten. Celui-ci avait joui du commerce instructif du philosophe; il avait pu connaître toute la puissance de son génie par l'étude approfondie de la *Géométrie*, dont il avait donné une traduction latine augmen-

tée de commentaires. Personne mieux que van Schooten ne pouvait juger de la valeur de l'instrument dont Descartes par sa nouvelle géométrie avait doté la science. Et quel est le mathématicien de ce temps qui ne dut être rempli d'admiration pour les deux autres ouvrages que Descartes avait ajoutés à son premier écrit: *les Météores* avec la subtile théorie de l'arc-en-ciel et l'ingénieuse et lucide *Dioptrique?* Mais l'ambition de Descartes visait plus haut que la découverte de nouvelles méthodes de géométrie et de quelques effets de la lumière. La structure de l'univers entier devait sortir de sa puissante imagination. Il avait dans ses *Principes* déduit de son doute philosophique en toutes choses la certitude de sa propre existence; celle-ci l'avait conduit à la certitude de l'existence de Dieu, l'idée de Dieu aux conceptions d'espace et de temps et de leurs qualités, qui enfin lui servirent de base pour la théorie du mouvement et du choc des corps. Ces lois du mouvement, dont Descartes se croyait si certain „qu' „encore que l'expérience nous semblerait faire voir le contraire, „nous serions néanmoins obligés d'ajouter plus de foi à notre „raison qu'à nos sens" formaient les articles fondamentaux de la Constitution réglant un univers uniquement composé d'espace en mouvement. Tous les phénomènes de la nature devaient en effet trouver leur explication dans l'infinie variété de transmission et de transformation du mouvement.

On peut se demander comment un homme aussi exercé dans les sévères méthodes de raisonnement de la géométrie a pu se laisser entraîner par une fantaisie aussi désordonnée dans l'élaboration ultérieure de son système; pour van Schooten, comme pour une foule de ces contemporains et de ses successeurs, Descartes était infaillible.

Quels doivent avoir été ses sentiments lorsque son élève admiré vint lui montrer ce qu'il venait d'écrire à Gutschoven, savoir que, sauf la première, toutes les lois du mouvement énoncées par Descartes étaient peu sûres et suspectes de fausseté.

La nouvelle édition des œuvres de Huygens nous donne un vivant tableau de la discussion qui s'engagea, à ce propos, entre les deux amis. Après le premier entretien Huygens, dans une lettre, embarrasse aussitôt son maître en lui soumettant un problème dont la résolution d'après les lois de Descartes conduit à une absurdité évidente. Van Schooten, cependant, ne se laisse pas convaincre. Il conjure Huygens de ne pas mettre en péril sa réputation en s'attaquant à une autorité aussi incontestée et en se montrant ingrat envers l'illustre maître. Il lui conseille de s'occuper plutôt de mathématiques, et l'avertit qu'un professeur de Hambourg a confirmé par l'expérience les lois de Descartes. Il confie même à Christian un secret de la table d'études — on dirait mieux du dressoir — du philosophe. Descartes n'avait pas, en réalité, déduit ses lois de pures considérations philosophiques. Au professeur Heidanus il avait confessé les avoir tirées des profondeurs de l'algèbre, et d'avoir hésité s'il ne les placerait pas en tête de son système, au lieu de les incorporer dans sa démonstration philosophique et de les présenter comme une conséquence de son fameux: „Je pense, donc je suis."

Ce fut tout en vain: la résistance de van Schooten ne fit qu'accroître l'assurance de Huygens et sa foi en lui-même. Pourquoi van Schooten le jugeait-il sans l'entendre, sans connaître ses preuves? Descartes lui-même se serait-il prétendu au-dessus de toute erreur humaine? „Le don de ne jamais faillir n'appartient qu'à ceux qui ne font rien."

Il y a lieu de regretter que Huygens n'ait pas publié, dès 1656, ses lois de la percussion. Il est certain qu'il les possédait déjà complètement à cette époque. C'est ce qui résulte des problèmes dont il communiquait les solutions dans ses lettres, principalement d'un théorème élégant dont il fit part à Claude Mylon. Lorsque, cinq ans après, Huygens vint à Londres, il y trouva Wren et Rooke occupés à faire des expériences sur le choc des corps, sans cependant réussir à y découvrir quelque règle. Il avait encore ses lois dans la

mémoire et sut, à chaque expérience, prédire quel en serait le résultat.

En 1669 parurent sur ce sujet dans les *Philosophical Transactions* de la Société Royale deux articles, l'un de Wren, l'autre de Wallis. Ce dernier traitait d'une question dont Huygens ne s'était pas occupé, le choc des corps non-élastique. La note de Wren renfermait les lois déjà découvertes par Huygens, précédées de quelques développements qui devaient passer pour une démonstration, dont cependant l'insuffisance prouvait clairement que ce n'était pas par cette voie que Wren avait obtenu ces lois.

Il est arrivé ainsi qu'une assertion inexacte et une critique insuffisante ont fait naître la tradition que Wren, Wallis et Huygens ont été successivement les auteurs des lois de la percussion.

Le sixième volume, récemment paru, des œuvres de Huygens fait justice de cette erreur. Il rapporte le témoignage, rendu par Wren lui-même, qu'il n'a pas fourni de démonstration et fait voir de plus que par la date de la publication également Huygens fut le premier auteur de cette découverte. L'année précédente il avait lu ses lois du mouvement à l'Académie des sciences de Paris où leur discussion avait occupé deux séances entières.

L'incident stimula Huygens à vaincre la répugnance qu'il ressentait à publier des découvertes qu'il jugeait inachevées. Il fit connaître deux nouvelles lois du mouvement extrêmement importantes: la conservation du mouvement du centre de gravité, et la conservation des forces vives. A la Société Royale il transmit de plus quatorze propositions cachées encore dans des anagrammes.

Dans l'histoire de la science il n'existe certainement pas une page écrite renfermant tant de remarquables découvertes. Les quatorze propositions contenaient les lois du pendule simple, du pendule composé et du pendule conique, la détermination et les propriétés des centres d'oscillation, les lois de

la force centrifuge, — qui plus tard élevèrent à l'apogée le renom de Huygens, — et quatre lois d'optique, parmi lesquelles il y en a une qui dans sa généralité embrasse toutes les propriétés des systèmes de lentilles centrés, la quarantième proposition de sa *Dioptrique*, dont jusqu'ici personne encore n'a fait ressortir toute la portée.

Mais dans les mémorables années de 1655 à 1657 l'esprit de Huygens fut occupé par les sujets les plus divers. Tandis qu'il inventait le calcul des probabilités, qu'il répondait au défenseur de Saint-Vincent, qu'il venait d'entrer en correspondance avec Wallis, qu'il étudiait les problèmes de la théorie des nombres, reçus de Fermat par l'intermédiaire de de Carcavy, trois découvertes se succédèrent qui aussitôt firent retentir son nom loin en dehors du monde scientifique: le satellite de Saturne, l'anneau de Saturne et l'horloge à pendule.

Depuis l'époque où Galilée, Métius, Simon Marius et Fabricius, en dirigeant vers les astres la lunette hollandaise, avaient découvert les montagnes de la lune, les satellites de Jupiter, les phases de Vénus et les taches du soleil, on n'avait plus observé de nouveaux phénomènes célestes bien importants. Ce qui alors avait étonné le monde pouvait se voir au moyen de la lunette de Lippershey, telle qu'on la montrait déjà en 1608 à la foire d'automne de Francfort, et qu'on la vendait l'année suivante dans les rues de Paris. Les nouvelles lunettes, construites d'après le principe de Kepler, n'avaient pas conduit à de bien grands progrès. L'art de tailler les verres était encore dans l'enfance. Huygens comprit que de son perfectionnement dépendait en premier lieu le progrès de l'astronomie. Il mit lui-même la main à l'œuvre, après avoir pris bon conseil chez le professeur van Gutschoven à Louvain.

Sa persévérance dans le long et difficile travail fut couronné de succès. La première lunette de 12 pieds de longueur qu'il construisit dépassait en pouvoir résolvant

toutes les autres lunettes de cette époque, même les plus grandes. Le 5 mars 1655, il vit dans le voisinage de Saturne une petite étoile qui accompagna la planète dans sa marche à travers les astres, un satellite, dont par l'observation de six révolutions complètes, Huygens détermina la période au 1/64 près. Suivant l'exemple de Galilée, il communiqua sa découverte à ses correspondants sous forme d'anagramme, dans l'intention de ne la publier qu'après avoir résolu complètement le problème des mystérieuses apparences de la planète elle-même. Mais il ne put résister à la tentation de montrer le nouvel astre à ses amis. L'un d'entre eux lui donna le conseil prudent de ne pas tarder à publier sa découverte et c'est ainsi qu'au premier anniversaire du satellite Hugénien parut un petit mémoire „*de Saturni luna observatio nova*" qui renfermait encore, en un nouvel anagramme, la découverte de l'anneau. Cependant Huygens continuait ses observations avec une deuxième lunette de 23 pieds de longueur; ce n'est qu'au bout de trois ans qu'il jugea ses observations assez concluantes pour être présentées au monde scientifique. Mais alors aussi son travail avait acquis une portée bien plus grande que la mise au jour de nouveaux phénomènes merveilleux. La raison qu'il donna des différents aspects de la planète, le calcul et la prédiction des phases de son anneau montrèrent une fois de plus la puissance de son étonnante perspicacité. Toutefois, plus haut que les découvertes mêmes doit-on souvent estimer les moyens d'en faire d'autres. Or, le *Systema Saturnium*, outre la théorie de l'anneau, apportait la preuve certaine que dans les soins extrêmes donnés à la fabrication des lentilles résidait tout le secret qui permettait de pénétrer plus profondément les mystères du ciel. L'ouvrage contenait la première description des bandes claires de Jupiter, d'une bande obscure de Mars et de la nébuleuse d'Orion, dont Huygens put affirmer qu'elle qu'elle était une véritable nébuleuse et ne pouvait être résolue en un amas d'étoiles, comme toutes celles que l'on connaissait alors. Ces

observations nouvelles excitèrent partout une heureuse émulation entre les artistes et les amateurs pour perfectionner les lunettes; parmi eux, Huygens et son frère Constantin continuèrent à tenir le premier rang. Pour donner enfin à l'instrument sa valeur entière, Christian le munit d'un accessoire nouveau, qu'il imagina pour mesurer les dimensions apparentes des astres. Le *Systema Saturnium* contient les premières données sur les diamètres des planètes et de l'anneau de Saturne, obtenues à l'aide d'un micromètre oculaire.

La troisième œuvre créée par Huygens à cette époque fut le grand évènement de sa vie: l'invention de l'horloge à pendule. Lorsqu'une fois l'idée heureuse lui fut venue d'appliquer le pendule aux horloges alors existantes, la réalisation en fut facile. Il suffisait de coucher horizontalement l'axe vertical autour duquel, par la force du poids moteur, le balancier était projeté alternativement d'un côté et de l'autre, et de remplacer ce dernier par une fourchette embrassant le bout supérieur du pendule. L'exécution ne demandait que quelques jours. Et cependant cette modification, en apparence insignifiante, avait fait naître un instrument dans lequel le temps était mesuré d'après un principe nouveau. La marche de l'horloge ne dépendait plus du poids moteur et de la résistance variable des rouages.

Le secret de la découverte ne tarda pas à se divulguer. Le succès de la nouvelle horloge, la rapidité avec laquelle elle se répandit chez nous et créa une nouvelle industrie, dépassèrent encore le mouvement qu'avait causé, cinquante ans plus tôt, l'invention de la lunette hollandaise. Huygens, dans son désir de perfectionner la nouvelle horloge, négligea une fois de plus de veiller à ses propres intérêts. Il y avait déjà huit mois que le clocher de Schéveningue était pourvu de la première horloge publique à pendule avant que Huygens, dans un petit travail, *Horologium*, se fit connaître au monde savant comme l'inventeur. Sa trop grande confiance dans

l'équité de ses concitoyens lui a causé bien des ennuis. Nous les passons; ils n'ont pu amoindrer ni son nom, ni son œuvre.

Huygens avait surtout mis son espoir dans l'application de son horloge à la navigation. La détermination du lieu d'un navire en mer était dans ce temps encore très défectueuse. La mesure de la hauteur des astres pouvait bien faire connaître avec une exactitude suffisante à quelle distance on se trouvait au nord ou au sud de l'équateur, mais le „problème d'ouest et d'est" demeurait irrésolu. On devait se contenter d'une estimation faite d'après la vitesse et la direction du navire, données incertaines et souvent trompeuses par suite des courants marins. En vain les rois d'Espagne, d'Angleterre et de France et le gouvernement de la République avaient-ils promis de fortes récompenses pour l'invention d'une méthode des longitudes. Si l'on pouvait seulement déterminer en mer la différence de l'heure locale avec celle d'un port connu, la solution évidemment était trouvée. Or, l'heure locale se déduisait sans peine de la position du soleil et des étoiles. Une horloge exacte qui, malgré les oscillations du navire, continuerait de donner l'heure précise du port quitté en dernier lieu, tel était donc le moyen cherché. Huygens a pendant dix-huit ans consécutifs tâché de rendre ses horloges propres à cet effet. Vers le milieu de cette époque, le voyage du capitaine anglais Holmes fournit une expérience réussie qui eut un grand retentissement. Mais depuis il parut de nouveau qu'il était difficile d'assurer le succès d'une manière absolue en toute circonstance. Ce n'est qu'en 1675 que les efforts infatigables de Huygens furent couronnés d'un plein succès par l'application du mouvement pendulaire et des ressorts en spirale aux montres. Sa légitime joie peut nous réjouir encore aujourd'hui. A son frère Louis, qui l'avait félicité et qu'il avait à complimenter à l'occasion de la naissance de son premier né, il écrit: „Il y a du plaisir d'avoir matière „à se faire ainsi des félicitations réciproques, à l'un pour des „enfants de chair, à l'autre pour des enfants d'esprit. Si „votre garçon est beau, ma fille, la nouvelle invention, est

„aussi belle en son espèce et vivra longtemps avec sa sœur „aînée la pendule et son frère l'anneau de Saturne."

Dans l'astronomie l'horloge à pendule opéra une véritable révolution. L'étude du mouvement des corps célestes réclame avant tout la mesure du temps. L'astronomie rationnelle se trouve arrêtée par un obstacle infranchissable tant que l'on ne peut pas dans cette mesure atteindre à une très-grande exactitude. On avait essayé de remplacer les anciennes horloges insuffisantes par le pendule libre de Galilée, en s'imposant la peine presque insupportable de compter pendant des heures les oscillations d'un poids ou d'une verge suspendue qu'un aide maintenait en mouvement. Mais ce moyen devait rester tout aussi défectueux. On ne pouvait empêcher que les oscillations ne fussent d'amplitude très inégale, et la constance prétendue de la durée des grandes et des petites oscillations n'était vraie que d'une manière très grossièrement approchée. La célèbre loi de Galilée, déduite d'observations très-imparfaites, était aussi inexacte que ses considérations sur la chute des corps suivant un arc de cercle.

Le nouvel instrument à pendule qui, tout en enrégistrant ses oscillations, restait de lui-même en mouvement, avait presque entièrement écarté cette dernière difficulté. Il marchait si régulièrement que l'amplitude de ses oscillations ne variait presque pas. Toutefois, l'exactitude mathématique de Huygens ne se trouvait pas satisfaite. Recherchant la précision la plus rigoureuse il se posait cette question: si un corps pesant, tombant suivant un arc de cercle, emploie pour atteindre le point le plus bas des temps inégaux selon la longueur des arcs parcourus, quelle doit être la courbe de descente pour que l'égalité des temps, le tautochronisme, soit réalisé. C'était un problème de même nature environ que celui de la corde chargée dont il s'était occupé dans sa jeunesse. Le secret ne pouvait lui rester caché: la courbe était la roulette ou cycloïde, que décrit un point de la circonférence d'un cercle roulant. Mais comment disposer l'horloge de telle manière

que le poids oscillant soit obligé de suivre cette courbe? Ici s'ouvrait un champ tout nouveau de spéculation géométrique, qui fournit à Huygens l'occasion d'une invention considérée encore aujourd'hui comme une merveille de pénétration d'esprit. Il créa la théorie du développement des lignes courbes, et en tira cette conséquence, que l'application au bout supérieur du pendule de deux lames en métal, courbées en forme de cycloïde, et contre lesquelles viendrait s'appliquer alternativement le fil du pendule, devrait rendre la marche de l'instrument complètement insensible aux variations d'amplitude.

Les progrès de l'art ont bientôt permis de construire des horloges tellement parfaites qu'une variation d'amplitude, appréciable au point de vue pratique, ne peut plus s'y présenter; aussi, les horloges à pendule dans lesquelles on rencontre encore les lames en arc de cycloïde sont devenues très-rares. Mais la théorie géométrique de Huygens est restée; et les considérations auxquelles il a été conduit par le désir d'approfondir complètement le mécanisme de son invention ont été la source de la plus grande découverte qui ait été faite jusqu'ici: celle de l'attraction universelle.

Mais il nous faut suivre maintenant Huygens dans ses voyages et dans ses travaux à Paris.

Le premier séjour de Huygens en France avait pour objet d'acquérir, en même temps que son frère Louis, le grade de docteur en droit à l'Université protestante d'Angers. Ce n'est pas là cependant la raison pour laquelle son voyage a eu une si profonde influence sur le reste de sa vie. A Paris il entra en relation avec Bouillau, Auzout, de Roberval et Chapelain. Ce dernier, l'ami sexagénaire du vieux Constantin, conçut aussitôt une vive affection pour Christian. Ce fut Chapelain qui lui donna le sage conseil de ne pas différer la publication de la découverte du satellite de Saturne. Il est resté depuis ce moment le paternel ami et protecteur, en lequel Huygens apprit à connaître toute l'exquise amabilité du vieux savant français.

Lorsque, cinq ans plus tard, Christian retourna à Paris, le cercle de ses amis s'y était considérablement élargi. Conrart, Mylon, de Carcavy, de Monmor et Petit s'étaient successivement offerts comme ses correspondants.

Déjà au temps de Mersenne il s'était formé à Paris des sociétés qui se réunissaient à époques fixes pour s'entretenir de toutes les nouvelles intéressant les lettres et les sciences. Chez Mersenne se rencontraient les géomètres, chez Conrart les hommes de lettres. Ces sociétés se nommaient Académies, et c'est en effet de celle de Conrart qu'est issue l'Académie française. La société la plus mélangée et la plus brillante était celle de Monmor. Les sujets dont on s'occupait n'étaient pas toujours des plus intéressants: chacun avait le droit de se mêler à la discussion. Il arriva que la question de savoir si un point géométrique a une existence réelle provoqua des débats qui remplirent toute une soirée. Mais l'attention fut générale et soutenue lorsque Chapelain lut à un auditoire d'une quarantaine de hauts courtisans, de fonctionnaires de l'Etat, de membres du clergé, de nobles et de docteurs de la Sorbonne une lettre de son jeune ami de Hollande sur les merveilles de l'anneau de Saturne.

Aussitôt que Huygens en 1663 fut arrivé pour la troisième fois à Paris, de Monmor, l'abbé de Bryas et de Sorbière vinrent le prier de ne pas manquer le premier mardi de de Monmor. On y mettrait à l'ordre du jour un nouveau règlement tendant à provoquer l'étude de sujets scientifiques sérieux et utiles. Le fait que l'on désirait voir Huygens y assister prouve que non-seulement on le considérait comme un avocat influent de la bonne cause, mais déjà comme un membre de la Société.

Le courant favorable aux arts et aux sciences qui régnait alors dans la société cultivée de Paris ne put échapper à la sollicitude éclairée du grand Colbert. Il désirait en prendre la direction et le faire servir le plus possible à la gloire de son pays et de son roi. Il conçut le projet de fonder une Académie Royale des

Sciences, avec des traitements fixes pour ses membres et des subsides pour défrayer les recherches. Il ne procéda pas à la réalisation de ce projet avant de s'être assuré que Huygens viendrait se fixer à Paris comme membre.

Une année et demie avant que la célèbre Académie ne tint sa première séance, Huygens reçut à la Haye la proposition de Colbert. Il n'hésita pas longtemps. En Hollande il n'avait pas de confrères qui approchaient de sa valeur. Le mathématicien Heuraet de Harlem s'était déjà depuis longtemps fixé en France. Le bourgmestre d'Amsterdam, Hudde, était trop occupé de ses fonctions et n'était d'ailleurs guère attrayant par ses lettres prolixes. C'était à Paris et à Londres qu'il pourrait vivre parmi ses semblables. Peu apprécié dans sa patrie il n'y trouvait aucun emploi utile. Une fois il avait fait un rapport aux Etats-Généraux sur une prétendue invention de la méthode des Longitudes; pour le reste les services qu'il avait eu l'occasion de rendre à la République se bornaient à la construction, à bord de l'un des vaisseaux de guerre, d'une couchette suspendue, comme son horloge marine, à une articulation sphérique, afin de protéger le Pensionnaire du Conseil contre les fâcheux effets des remous et des vagues de la mer. C'était à l'occasion de la fameuse expédition, dans laquelle Jan de Witt, contre l'avis des pilotes et fort de ses propres connaissances, conduisit lui-même la flotte de l'Etat à travers les bancs de sable de Texel.

La décision prise par Huygens fit éclater des cris de joie parmi ses amis parisiens. Seul Auzout manifesta la crainte que Huygens rencontrerait à Paris des difficultés avec les ouvriers, moins habiles que ceux de la Hollande. Mais Huygens, qui avait lui-même fabriqué ses lentilles et ses lunettes et construit sa machine pneumatique, pouvait répondre avec raison qu'il trouverait bien les moyens d'exécuter ses inventions, quand il en aurait

Il partit pour Paris au printemps de 1666. On lui assigna comme demeure le futur siège de l'Académie, la bibliothèque du roi, dans la rue Vivienne, attenant au palais de Colbert. C'est

là que Huygens a passé plus de douze années de sa vie si active, c'est là qu'il composa son immortel *Traité de la Lumière.*

On connaît peu jusqu'ici des travaux de Huygens à l'Académie. Ce qu'en rapporte du Hamel, le premier secrétaire, dans son *Historia Academiae*, est incomplet et a été peu remarqué. Le secrétaire perpétuel actuel, M. Bertrand, en retraçant l'*Académie et les Académiciens de* 1666 *à* 1793 n'a pas manqué de mettre en lumière les mérites de Huygens. C'est à son obligeance, ainsi qu'à celle de M. le bibliothécaire Lalanne, que nous sommes redevables d'une copie de tout ce qui, dans les anciens Registres de l'Académie, se rapporte à Huygens et à ses travaux, une très importante contribution à la nouvelle édition de ses Oeuvres.

De toute son âme Huygens se mit à sa nouvelle tâche. La première page de son journal, écrite à Paris, contient 'énumération de trente sujets de recherches propres à être traités à l'Académie. A Colbert il présente un programme de travaux pour les deux sections, celle des sciences mathématiques et celle des sciences physiques. Dans l'exécution de ce programme il occupe toujours le premier rang. Dès la première séance qui suit l'ouverture, il décrit une expérience nouvelle et étonnante, à laquelle le froid excessif lui avait fourni l'occasion: la rupture d'un canon de mousquet par la congélation de l'eau. Dans les séances suivantes il communiqua quatre nouvelles méthodes d'observation astronomique, basées sur la première application de la mesure exacte du temps, que permet son horloge à pendule. Il dirige les expériences que l'Académie a décidé de faire au moyen de sa nouvelle machine pneumatique. Quand on prend la résolution d'étudier la force mouvante des courants d'eau et d'air, c'est Huygens que l'on charge d'indiquer la méthode, d'imaginer les instruments et qui à cette occasion invente le gazomètre flottant. Il résume les conclusions de ces remarquables expériences dans un lumineux exposé et prouve que les forces sont proportionnelles aux carrés des vitesses.

Dans la section des mathématiques, on met à l'ordre du jour l'examen des causes de la pesanteur. Chacun des membres doit donner son avis. Des sept mémoires c'est celui de Huygens qui est jugé digne d'un examen spécial. Ce mémoire, en effet, contient la majeure partie de son *Discours sur la cause de la pesanteur.*

Les deux sections de l'Académie se trouvaient très-inégalement partagées quant à la valeur de leurs membres. Dans l'assemblée des mathématiques siégeaient les sept membres qui avaient été nommés les premiers: Huygens, de Carcavy, de Roberval, Frenicle, Buot, Picard et Mariotte. Dans l'assemblée de physique, la chimie, la science non encore née, était représentée par trois médecins; or, nous savons par Molière ce qu'étaient les médecins de ce temps-là. On extrayait, sublimait et distillait tout ce qui venait sous la main. On mettait dans la cornue tantôt un melon entier, tantôt quarante crapauds vivants.

Du Clos, médecin ordinaire du Roy, y donnait le ton. Il s'empara de la direction des recherches sur la coagulation. Elles durèrent d'avril à décembre, car elles embrassaient, dans une confusion inextricable, la congélation de l'eau, la coagulation des œufs, la formation de toutes sortes de précipités, le lait et le sang caillés, le plâtre durci — et Du Clos ne tarissait pas en discours interminables. Au milieu du galimatias général Huygens, à son tour appelé à donner son opinion, est le seul qui fasse entendre une parole sensée. Clairvoyant et profond comme toujours, il dit: „les liquides se caractérisent par la mobilité de leurs particules, ainsi qu'il apparaît lorsqu'on fait tomber une goutte de vin dans l'eau. Les parties colorées se dispersent dans tout le liquide. Dans un corps fixe les particules restent en place. Or, la vitesse des particules diminue avec la chaleur. Il faut donc que les liquides se solidifient par le refroidissement." Mais ce jugement remarquable n'empêche pas Du Clos d'énoncer, comme la conclusion de huit mois de recherches, cette proposition: „La

„cause de la concrétion des liqueurs est vraisemblablement la „seicheresse; cette qualité estant opposée à l'humidité qui rend „les corps liquides, peut bien produire un effect opposé qui est „la concrétion des liquides."

Les expériences sur la coagulation alternaient avec la dissection de toute sortes d'animaux, choisis sans règle à mesure qu'ils se présentaient. Ce fut un jour le corps d'une femme suppliciée. Huygens devait y assister; il s'intéresse à l'œil, en mesure soigneusement les dimensions, les rayons de courbure de la cornée et des deux faces du cristallin, et écrit dans son journal que le cristallin est mou et se laisse comprimer entre les doigts, que ce doit être là la cause que l'œil peut s'adapter à la vue des objets proches et éloignés, puisque le déplacement du cristallin en entier ne saurait y suffire. Pour Huygens la découverte de l'accomodation de l'œil, annoncée deux siècles plus tard, était toute faite.

Ses occupations incessantes se trouvaient considérablement aggravées par les fréquents rapports qu'il avait à rédiger sur de prétendues inventions ou sur des ouvrages nouvellement parus. Son activité devait sembler presque téméraire. Elle le fut, hélas, en effet. Après une maladie de quelques mois Huygens dut être ramené dans la maison paternelle par son frère Louis. Il revint à Paris l'année suivante et écrivit son célèbre *Horologium Oscillatorium*, dont presque chaque page contient une nouvelle invention de géométrie ou de mécanique. Mais le mal revint à deux reprises et chaque fois avec un caractère plus grave. Deux fois encore Huygens dut être transporté comme un pauvre malade vers sa patrie. Ce n'est que trois ans après la dernière attaque qu'il se sentit assez fort pour retourner à la tâche qui lui était devenue chère. Ce fut trop tard: ses premiers amis parisiens étaient tous morts; le généreux Colbert avait été remplacé par Louvois et Louis XIV abaissé jusqu'à devenir l'instrument du plus aveugle fanatisme. Ce fut en vain que malgré son grand âge le père Constantin essaya de faire valoir son in-

fluence: la France était fermée pour Christian Huygens.

Dans les deux dernières périodes de son séjour à Paris Huygens, outre ses travaux mathématiques ininterrompus, a encore produit deux œuvres importantes: *le Traité de la Lumière* et la machine à poudre.

On a si peu fait attention à cette dernière invention qu'on s'étonnera peut-être de l'entendre nommer parmi la brillante série des travaux de Huygens. Les manuscrits de Leyde font connaître la place importante qui revient à cette découverte dans les annales de la civilisation.

Si, en remontant le cours des âges, on poursuit jusqu'à son origine l'histoire de la machine à vapeur, on rencontre successivement les grands noms de Stephenson, Watt, Savery et Papin. Mais avec Papin nous ne sommes pas encore à la source première. Comment Papin a-t-il conçu l'idée d'un cylindre fermé par un piston mobile, sous lequel il est produit de la vapeur, de sorte qu'il puisse se soulever, et qui ensuite, lorsque la vapeur se refroidit et que l'espace intérieur du cylindre devient vide, est poussé en bas par le poids de l'atmosphère avec une force capable de faire monter une lourde charge?

L'idée de se servir du feu pour chasser l'air et d'employer ensuite le poids de l'atmosphère comme force motrice, dérivée de celle du feu, appartient à Huygens; sa première réalisation a été la machine à poudre. Elle consistait en un cylindre, fermé par un piston mobile, et dans la paroi duquel, un peu au-dessous de la position la plus élevée du piston, on avait adapté de part et d'autre des canaux ouverts munis de soupapes de cuir mouillé en forme de tubes. La poudre au fond du cylindre étant allumée, l'air du cylindre était chassé en même temps que les gaz incandescents qui sortaient par les tubes de cuir. Quand l'air atmosphérique, de même que dans une arme à feu déchargée, retombait, il fermait de lui-même les soupapes en cuir et

pressait le piston en bas avec une force que l'on pouvait employer à lever des fardeaux considérables.

On ne peut mieux comparer l'appareil qu'aux premières machines à gaz. Dans celles-ci également l'effet violent et désordonné de l'explosion n'est pas employé. Tandis que la tige à crémaillière du piston est projetée en haut par l'explosion, la roue dentée sur laquelle elle agit se trouve déclanchée de l'axe moteur; ce n'est que dans le mouvement descendant, lorsque le poids de l'atmosphère pousse le piston en bas, que la roue dentée fait tourner l'arbre. Remplacez dans la machine de Huygens la poudre par le gaz d'éclairage et vous aurez la forme primitive de la machine à gaz telle que, en 1867, à l'exposition de Paris, elle fit son entrée dans le monde industriel.

La machine ne fut pas seulement imaginée par Huygens; il la construisit, la mit en œuvre et la montra à Colbert. Son aide, dans ce travail, fut Papin. Celui-ci était venu s'établir à Paris en 1670; il fut adjoint à Huygens comme aide-préparateur au laboratoire de l'Académie. C'est dans la rue Vivienne qu'est née la machine à gaz, le prédécesseur de la machine à vapeur. Quinze ans plus tard, étant professeur à Marbourg, Papin s'est remis à reconstruire l'appareil de son maître, auquel il avait dédié son premier livre. Après deux années de travail il annonce à Huygens qu'on peut produire plus économiquement un vide plus parfait en se servant, au lieu de poudre, de la vapeur d'eau. Mais cette idée également venait de Huygens. Dans la liste des 30 sujets à traiter dans l'Académie, ainsi que dans le programme présenté à Colbert, on trouve proposé l'essai de la force de l'eau raréfiée par le feu à la suite de celui de la poudre. On ne peut admettre que Huygens, travaillant à la machine à poudre assisté par son aide, avec lequel il fut pendant cinq ans en rapport journalier, ne lui aurait pas dit que la vapeur d'eau pourrait servir au même but.

Papin s'est vainement efforcé de réaliser la première ma-

chine à vapeur sous une forme applicable dans la pratique. Il a lutté toute sa vie contre le destin de ceux qui, dans leurs efforts, inconsciemment entrent en lutte avec d'inflexibles lois de progrès. Il fallait plus qu'une vie humaine pour établir l'usage industriel de la vapeur. Son application exigeait dans le travail des métaux et la construction des machines des progrès, que la machine à vapeur devait elle-même rendre possibles. C'est pas à pas, l'une secondant l'autre, que la construction et l'application devaient progresser. C'est à l'usine plutôt qu'au laboratoire du professeur que l'emploi de la force motrice du feu devait grandir.

Huygens a compris à la fois l'utilité de son invention et les difficultés de l'exécution. L'esquisse qu'il traça le 13 février 1678 dans son journal porte l'inscription suivante: „Pour avoir toujours à son commandement un agent très „puissant et qui ne coutte rien à entretenir comme font les „chevaux et les hommes." Et sa description se termine par cette remarque pratique: „Mais il serait assez difficile de faire „un cylindre en métail d'égale largeur partout et bien uni."

Huygens n'a pas usé ses forces en une entreprise qu'il ne pouvait mener à bien; il estimait avoir fait assez en inventant le principe d'une nouvelle machine motrice et en montrant par l'expérience de quelle force elle serait capable si l'on parvenait à la bien construire; il a passé à d'autres travaux.

Cependant Huygens doit être considéré comme l'inventeur de la machine à gaz et comme l'auteur spirituel de la machine à vapeur. C'est de plein droit que dans la cour d'entrée du bureau central des chemins de fer à Utrecht, dont la façade est ornée des bustes de Papin, Watt et Stephenson, sera placé le portrait en médaillon de Huygens avec cette légende:

Temporis invenit mensuram, ignisque movendi
Vim, fugiente die qua licet arte frui.

Le *Traité de la Lumière* nous introduit dans la sphère où le génie de Huygens prit son plus haut essor.

L'idée que tout l'espace est rempli d'une substance qui transmet le mouvement était d'origine ancienne. Pour Descartes un espace vide ne pouvait exister. D'autres avaient déjà émis l'opinion que la lumière est transmise par les vitrations d'une matière répandue dans tout l'univers. Des conceptions et hypothèses aussi générales n'avancent guère la science, tant qu'elles sont impuissantes à rendre compte des plus simples phénomènes. Or, on ne parvenait pas à expliquer par leur moyen la propriété fondamentale de la lumière: la propagation en ligne droite. Huygens résolut le problème. Par l'effort de son génie, la vague conjecture précisée, discutée et examinée dans ses conséquences, devint la base d'une théorie qui expliquait non seulement la propagation rectiligne mais aussi la réflexion et la réfraction des rayons lumineux. La singulière force d'abstraction qui distinguait son esprit, guidée par le raisonnement mathématique, lui fit découvrir dans les mystères débrouillés de la double réfraction la confirmation de sa théorie. Et aussitôt son œil embrassa dans toute son étendue le domaine où il avait, le premier, trouvé un terrain solide.

Plus d'une fois il avait combattu le système de Descartes dans ses allégations arbitraires; personne n'avait d'une main aussi audacieuse déchiré le tissu artificiel de la théorie des tourbillons. Aux yeux de plusieurs de ses contemporains ce fut Huygens qui avait détruit entièrement le système de Descartes. C'était une erreur. Huygens en a conservé le noyau en ces deux thèses: tous les phénomènes de la nature doivent trouver leur explication dans les lois de la mécanique; et cette autre: tout mouvement est la conséquence d'un autre transmis par contact immédiat. Avec ces notions, *force* n'est qu'un terme par lequel nous exprimons le lien de phénomènes de mouvement; telle la force d'élasticité, même celle de l'éther dont les vibrations produisent la lumière. C'est ici

que l'imagination d'Huygens s'élève à une conception hardie, au-dessus de ce qu'avait jusque-là deviné l'esprit humain. Si l'éther immensément délié et mobile est élastique, c'est-à-dire qu'il se met en mouvement lorsque ses parties ne se trouvent pas coordonnées d'une manière déterminée, il faut qu'il existe une autre substance qui l'ébranle, un fluide qui le traverse et qui, dans son effort pour se procurer la plus grande liberté de mouvement, range la texture de l'éther dans l'état qui répond à cette condition. Cette nouvelle substance doit, dans son degré de subtilité, se rapporter à l'éther comme celui-ci à la matière palpable. Et il n'y a aucune raison pour douter que cette deuxième substance ne soit suivie par une autre et que l'échelle des degrés infinis de ténuité n'ait pas de limite. Elle peut s'étendre infiniment loin des deux côtés; la même relation de cause à effet se continue à l'infini dans tous les degrés. Mais si nous pouvons rattacher un phénomène aux propriétés d'une des substances élastiques de la chaîne, nous avons pénétré jusqu'à la dernière cause qui nous est accessible, à la limite naturelle de toute science humaine: la compréhension de l'infini.

Le *Discours de la Pesanteur* fournit une application trop peu appréciée à l'explication de la gravité. Plus remarquable encore en est une autre, relative au magnétisme. Le manuscrit *de l'Aimant* qui la contient a été mis de côté par les premiers éditeurs des œuvres de Huygens comme une pièce inachevée; il n'a jamais été publié.

Le *Traité de la Lumière* et le *Discours de la Pesanteur* parurent trop tôt de plus d'un siècle: il n'y avait que trois ans que Newton avait publié dans ses *Principia* la loi de l'attraction universelle.

De même que l'hypothèse des vibrations lumineuses, celle d'une force attractive assujetissant les corps célestes à leurs courbes n'était par nouvelle. La loi des carrés, selon laquelle la force diminue avec les distances, avait même été clairement énoncée par Borelli et Boulliau. Cependant ici

encore, quoiqu'il n'y eût aucune incompatibilité avec des faits connus, les opinions émises ne furent que des conjectures. Newton, en établissant leur vérité, leur donna toute leur valeur scientifique. Les éléments de sa célèbre démonstration furent empruntés à *l'Horologium Oscillatorium*. Newton à reconnu lui-même que cet écrit fut la base de son travail. La loi des forces centrifuges de Huygens avait fait connaître la force qui retient dans son orbite le satellite de la terre. Au moyen de ses lois du pendule, Huygens avait obtenu la valeur exacte de la gravité à la surface de notre globe. Les deux termes de l'équation étaient ainsi connus; réunis ils fournirent à Newton la pierre de fondation de son œuvre gigantesque.

La loi de l'attraction ne put satisfaire Huygens: la cause de la force restait cachée. Prétendre que deux corps sont poussés l'un vers l'autre parce qu'ils s'attirent „c'était dire autant que rien''. Une action à distance lui semblait une absurdité.

Au point de vue de la science, on doit considérer comme une circonstance heureuse que la découverte de la loi échut au plus jeune des deux grands penseurs; à celui qui, satisfait d'une intelligence moins profonde des choses, reconnut aussitôt toute la valeur du nouveau principe; qui, de plus, possédait dans le calcul infinitésimal, encore tenu secret, l'instrument avec lequel il put opérer des prodiges.

Huygens et Newton différaient d'opinion en plusieurs questions importantes. Si le premier ne pouvait admettre que toutes les particules matérielles s'attirent, ne voyant pas comment on pourrait ramener cette action à un effet de mouvement, Newton a rejeté la théorie de la double réfraction et a même voulu la remplacer par une autre, qui ne s'accordait pas avec l'expérience

Cependant, ils reconnurent récipoquement leurs mérites. Dans son *Discours de la Pesanteur*, Huygens énumère toutes les difficultés, en apparence insurmontables, que la loi de Newton avait heureusement résolues. Et lorsque le docteur Bentley demande à Newton quels livres il

faut lire pour pouvoir comprendre les Principia, la réponse est une liste d'ouvrages d'Euclide, Descartes, van Schooten, Jan de Witt, Gassendi et Mercator, formant ensemble un cours d'études complet; mais à la fin cette remarque: „si toutefois vous pouvez vous procurer l'*Horologium oscillatorium* d'Huygens, ce livre vous aidera bien mieux." Hommage éloquent, rendu autant à la richesse des matières qu'à la clarté de l'exposition.

Ils se connurent et furent amis. Le journal de Constantin Huygens, le frère, rapporte, sous la date du 10 juillet 1689, le fait suivant: „Frère Christiaan vint avec le jeune M. „Hambden et Fatio Dhuillier et M. Newton le „matin à 7 heures à Londres dans le dessein de recomman„der ce dernier auprès du Roi pour une place vacante de „Régent d'un collège à Cambridge". Guillaume III, Huygens et Newton, réunis dans un même groupe, quel tableau! Hélas, le grand Roi n'a reconnu la valeur d'aucun de ses deux visiteurs.

Lorsque Huygens ne fut plus parmi les vivants, l'antagonisme des théories et le conflit entre leurs défenseurs respectifs prirent un autre caractère. Même dans la patrie du grand inventeur, les *Principia* eurent à soutenir une lutte acharnée contre d'anciennes erreurs. Cartésiens et Newtoniens se trouvèrent face à face. Dans les luttes de partis la sûreté de sa position propre et la ruine de l'adversaire constituent bientôt l'unique souci. Les écoles en querelle respectent peu ce qu' honoraient les maîtres.

Malgré la remarque irréfutée de Huygens que deux courants de projectiles ne peuvent pas, comme des rayons lumineux, se rencontrer sans perturbation réciproque, la théorie de l'émission, proposée par Newton, fut maintenue. Une substance qui, selon l'idée de Huygens, remplirait tout l'espace parut incompatible avec l'ordre que la loi de l'attraction avait fait reconnaître dans le système solaire. Pour laisser libre carrière aux corps célestes qui obéissaient avec

une si étonnante exactitude à cette loi, l'univers fut déclaré vide. Huygens, suspect aux Cartésiens, gênant pour les disciples de Newton, fut écarté; c'est à peine si on citait son nom.

La ruine du système cartésien, détruit jusqu'à ses fondements par Huygens, ne pouvait plus être dissimulée. L'admiration pour les *Principia* de Newton devint aussi générale qu'elle était justifiée. Bientôt Newton domina toute la science rationnelle, et tel fut son ascendant qu'à la fin du siècle dernier on considérait comme une marque d'étroitesse d'esprit de ne pouvoir s'élever à la conception d'une action à distance. Lorsque Coulomb eut ramené les actions électriques et magnétiques à la loi des carrés des distances, il sembla que le dernier mot fût dit sur ces phénomènes.

Ce fut l'expérience qui vint briser l'autorité empruntée à la prétendue omnipotence d'une formule mathématique. Au commencement de ce siècle un médecin anglais, Young, fixa l'attention sur des phénomènes lumineux dont seule la théorie des ondulations pouvait rendre compte. Presqu'en même temps un ingénieur français, Fresnel, sans connaître les travaux d'Young, entreprit une recherche pareille, et sut l'étendre en une brillante série d'expériences concluantes. Dès que l'étude de la lumière eut retrouvé dans la théorie de Huygens son principe directeur, les découvertes se succédèrent sans relâche.

Dans les mêmes années où Foucault réussit à mesurer le rapport des vitesses de la lumière dans l'air et dans l'eau, et porta ainsi le jugement final qui condamnait irrévocablement la théorie de l'émission, le roi des expérimentateurs, Faraday, fit entendre sa voix. L'expérience journalière, continuée pendant des années, des phénomènes magnétiques et électriques lui avait donné la profonde conviction que, dans l'espace qui sépare deux corps, il doit se trouver quelque chose qui produit les mouvements d'attraction ou de répulsion apparentes, quelque modification progressant de point en point, et dont la direction est indiquée par ce qu'il appelait des

lignes de force magnétiques et électriques. La forme et la disposition de ces courbes, leurs propriétés, la nature de la variation même devaient, d'après lui, servir de base à toute recherche concernant la nature de ces phénomènes. Faraday eut le courage de le déclarer de nouveau: une action directe à distance est moins probable.

Ce ne fut pas seulement dans ce dernier jugement que les idées de Huygens revivaient. L'opinion de Faraday, adaptée aux conceptions de Huygens, ne peut être résumée plus simplement et plus clairement que ne le fait l'exorde du *Traité de l'aimant*, qui pendant plus de deux siècles a dormi parmi les manuscrits de Leyde et dans les anciens Registres de l'Académie de Sciences de Paris: „Il „paroit, dit Huygens, par les expériences de la limaille „du fer répandue sur un carton qui couvre un aimant ou „dans lequel on l'a enchâssé, qu'il y a quelque matière qui „coule à travers et autour de cette pierre; car la disposition „de la limaille marque le chemin de ce mouvement et elle „en est esbranlée, ce qui ne se peut que par le moyen de „quelque corps qui soit en mouvement." Ces courants de force forment le point de départ des considérations de Huygens; et en suivant cette trace pour trouver dans le cas le plus général, en grandeur et en direction, le mouvement de deux aimants qui agissent l'un sur l'autre, il arrive à un résultat qui fournit en données concrètes une solution identique à la règle que l'abstraite analyse mathématique déduit de la loi des carrés des distances.

Faraday, Maxwell, Hertz, ces trois noms représentent les trois pas importants qui nous ont ramenés et avancés sur la route indiquée et inaugurée par Huygens. Au deuxième centenaire de la fin de sa tâche nous célébrons la résurrection de sa plus grandiose création: la physique de l'immatériel.

Laisserons-nous nous affliger par la pensée que la satisfaction du triomphe ne fut pas son partage? Ce serait mécon-

naître la hauteur de son âme. Sa raison était trop sûre et trop claire pour qu'il pût faiblir dans ses convictions. Quant aux honneurs, il ne les a jamais recherchés. Approfondir la nature autant qu'il pouvait, la contempler dans toute la sublimité accessible à l'intelligence humaine, c'était là sa joie.

Son dernier écrit, le *Kosmothéoros*, fut inspiré par le vœu d'associer à ces hautes jouissances ses amis, — son frère d'abord, le camarade de ses jeux d'enfance, l'aide fidèle dans les fastidieux travaux manuels, le compagnon des longues veillées passées devant la lunette en discourant des secrets du ciel; puis d'autres, si possible un cercle restreint d'élus, d'initiés. A ces intimes il voulut laisser l'impression du spectacle merveilleux que révèle le tube optique lorsque l'œil, dans un groupe d'étincelantes étoiles, aperçoit et embrasse un monde de systèmes solaires, et l'émotion qui nous saisit lorsque, détournant les regards, nous nous retrouvons devant le néant des choses humaines.

La plume lui tomba des mains, l'esprit qui répandit tant de lumière s'éteignit.

Nous, il nous légua plus qu'il ne pouvait donner à ses contemporains. La théorie de la lumière, qui dévoile la nature et les mouvements de l'invisiblement petit, nous manifesta dans l'étalement du spectre des lueurs stellaires l'essence des corps célestes; elle nous permit de découvrir dans un point lumineux indivisible des soleils gravitant autour de leur centre commun, de mesurer leurs vitesses vertigineuses et de distinguer ainsi, dans les ténues ondulations de l'océan éthéré qui arrivent à nos yeux après des années de traversée, la nature et les mouvements de l'invisiblement loin.

Christian Huygens, noble par le cœur, par l'esprit, par les travaux de son rare génie, continue de nous guider et de nous éclairer dans nos plus hautes aspirations: connaître la nature, approcher du Sublime Infini.

NOTES.

Note 1. Voyages de Constantin Huygens, page 355.

Le voyage le plus important de Constantin, père de Christian, est celui qu'il entreprit le 7 Octobre 1661, sur l'ordre de la princesse Amalia de Solms, veuve de Frédéric Henri, grand-mère et tutrice de Guillaume III. Après la mort du Prince Guillaume II, Louis XIV avait fait occuper par ses troupes la principauté d'Orange. Constantin fut chargé d'obtenir du Conquérant qu'il restituât ce domaine. Après quatre années d'efforts Constantin eut un plein succès, non toutefois sans qu'il eut à deux fois sollicité à Londres l'intervention de Charles II. On verra dans la note 8 que ce voyage n'a pas été sans influence sur la vie et les travaux de Christian.

Note 2. Correspondance de Huygens avec Grégoire de St. Vincent p. 361.

Suivant le conseil de son père, Huygens, avant de publier sa critique de l'ouvrage de St. Vincent, s'était adressé au célèbre jésuite pour lui communiquer ses remarques et lui fournir ainsi l'occasion de reconnaître son erreur et d'en informer lui-même le monde savant. St. Vincent, ne connaissant pas la force de son jeune adversaire, lui avait répondu que d'autres critiques s'étaient présentés à lui avec des propositions pareilles, mais que tous s'étaient retirés sans donner suite à leur menace. Huygens répliqua qu'il n'était nullement d'avis de suivre un aussi mauvais exemple, et comme pour montrer que le nouveau critique n'était pas tout à fait à dédaigner, il informe St. Vincent que Van Schooten avait loué son travail. Il ajouta qu'il s'occupait encore d'autres sujets relatifs à la mécanique et communiqua à St. Vincent quelques résultats auxquels il était arrivé dans l'étude de l'équilibre des corps flottants; ils étaient, en effet, bien propres à donner à St. Vincent une autre idée des capacités de son correspondant. La réponse du jésuite est curieuse: c'est avec plaisir qu'il apprenait que Huygens s'occupait de mécanique, c'était là un sujet qui intéressait tout philosophe quelque peu curieux. Quant à la géométrie, il y en a peu qui la comprennent, encore moins qui l'admirent. Huygens ferait bien de publier d'abord ses recherches sur la statique, car ce n'était pas de petite importance avec quel éclat un nouvel auteur se présentait pour la première fois au public.

On peut rapprocher ce conseil, qui recommande à Huygens de préférer l'étude de la mécanique à celle de la géométrie, d'un autre que Van Schooten donnait à l'occasion de la critique, que Huygens lui communiquait, des lois de Descartes sur la percussion (Discours page 365). Van Schooten à cette occasion désirait que Huygens

préférât la géométrie à la mécanique. Dès ses premiers pas dans la carrière scientifique Huygens a pu ainsi acquérir l'expérience que, si le doute et la critique sont des moyens précieux pour découvrir la vérité, celui qui s'en sert est rarement le bien venu. La science n'a qu'à se féliciter de ce que cette considération n'ait j'amais arrêté Huygens dans ses recherches, ni dans ses publications.

Note 3. Méthode des indivisibles de Cavalieri, p. 362.

Dans la méthode des indivisibles de Cavalieri, dont Huygens ne paraît avoir eu connaissance que par les communications incomplètes de van Schooten, l'aire d'une figure plane est égale à la somme du nombre infini de lignes dont elle peut être remplie.

Huygens considère un cercle auquel on a mené une tangente d'une longueur égale au rayon. En joignant le centre avec les deux extrémités de la tangente on obtient un triangle rectangle. Il est clair qu'en chaque point où le rayon qui forme l'un des côtés de ce triangle est coupé par un des cercles concentriques dont la somme, d'après Cavalieri, forme l'aire du cercle, on peut mener dans le triangle une droite parallèle à la tangente et ayant la même longueur que la circonférence de ce cercle; d'où l'on tire la conclusion, en ce cas exacte, que les deux aires sont égales et que celle du cercle peut s'exprimer par le produit de la circonférence et du demi-rayon.

Mais Huygens fait remarquer que la même conclusion s'appliquerait au cas où, au lieu d'une tangente, on aurait mené d'un point de la circonférence une droite quelconque de même longueur. Le triangle ne serait plus retangle et la conclusion évidement fausse.

La méthode des indivisibles peut être considérée comme un calcul infinitésimal encore imparfaitement défini. Elle fut publiée par Cavalieri en 1635. Galilée s'en est servi dans ses Dialogues, — sans toutefois citer le nom de Cavalieri, — pour trouver les espaces parcourus dans le mouvement uniformément accéléré.

Bonaventura Cavalieri était un des savants les plus éminents de son temps, qui comme géomètre doit être placé bien au-dessus de Galilée. Dans le sixième livre de ses *Exercitationes geometricae*, publiées en 1647, il donne, parmi les Propositiones miscellaneae, le calcul des distances focales de toutes formes de lentilles, ce que Huygens paraît avoir ignoré lorsque, en 1652, il se réjouissait d'avoir résolu ce problème.

Cavalieri est aussi le premier qui ait clairement formulé la loi de l'inertie, et qui ait démontré que, en vertu de sa loi, un corps projeté décrit une parabole. On trouve la démonstration dans son ouvrage *Lo specchio ustorio*, p. 92 de la seconde éditon, 1650. La première édition a

paru presque en même temps que les Dialogi de Galilée, qui montrent en plusieurs endroits que celui-ci à cette époque avait, sur la loi de l'inertie, des idées entièrement fausses. Voir Dr. E. Wohlwill, Die Entdeckung des Beharrungsgezetzes, dans le *Zeitschrift für Völkerpsychologie und Sprachwissenschaft*, T. XIV et XV.

Note 4. Théorème du choc des corps, envoyé à Mylon, p. 365.

Dans la lettre à Claude Mylon du 6 juillet 1656 (*Oeuvres Compl.* T.I, p. 448) Huygens écrit »Un autre théorème remarquable est qu'un corps moindre, »allant pousser un plus grand, luy imprimera une plus grande vitesse par »le moyen d'un autre qui sera mis entre deux et qui sera de moyenne »grandeur, que s'il le poussoit immédiatement. Et que le mesme arrivera »si le grand va rencontrer le petit. Vous verrez une façon de démonstrer »fort estrange mais qui pourtant est évidente."

On retrouve cet élégant théorème dans le *Journal des Scavants* du 18 mars 1669, ainsi que dans le mémoire de Huygens: *De motu corporum ex percussione*, qui n'a été publié qu'après sa mort dans les »Opera posthuma". Il forme la proposition XII avec cette addition: maximam vero celeritatem conferet quum corpus interpositum fuerit medium proportionale inter extremos". La proposition se démontre facilement lorsque l'on connaît la vitesse f qu'acquiert un corps en repos, de masse M, après le choc direct et normal d'un corps de masse m_1, animé de la vitesse v_1, savoir:

$$f = \frac{2 m_1 v_1}{m_1 + M}.$$

En effet, la différence avec la vitesse f' acquise par le corps M par l'intermédiaire d'un corps de masse m_2 sera

$$f' - f = \frac{2 m_1 v_1 (m_1 - m_2)(m_2 - M)}{(m_1 + M)(m_1 + m_2)(m_2 + M)},$$

différence positive lorsque m_2 est en même temps plus grand que m_1 et plus petit que M ou inversément. Il est clair que le théorème ne peut être démontré, à moins qu'on ne connaisse la vitesse f acquise par un corps en repos après le choc avec un autre de masse et de vitesse quelconques. Mais, d'après le principe dont Huygens part dans ses démonstrations, le mouvement relatif de deux corps est indépendant de celui du système entier, d'où il suit que la loi qui fait connaître la valeur de f suffit pour trouver ces vitesses après le choc de deux corps de masses et de vitesses quelconques.

Note 5. Démonstration insuffisante des lois de la percussion, par Wren, p. 366.

Wren fait précéder l'énumération des divers cas de choc élastique, avec leurs résultats, par le raisonnement suivant:

»Les vitesses les plus propres et les plus naturelles sont celles qui sont inver»sément proportionelles aux corps. Loi de la nature: Donc, deux corps qui »possèdent ces vitesses propres les conservent après le choc. Et des corps »R, S, qui ont des vitesses impropres sont réduits par le choc à l'équi»libre, c'est-à-dire, autant que R avant le choc dépasse la vitesse propre »et S en manque, autant le choc ôte à R et ajoute à S et récipoquement.

»Pour cette raison, le choc de corps ayant des vitesses propres équivaut »à une balance qui oscille sur son centre de gravité. Et le choc de corps »qui ont des vitesses impropres équivaut à une balance oscillant sur deux »centres également éloignés des deux côtés du centre de gravité; cepen»dant le fléau de la balance est prolongé si nécessaire."

De ces propositions en partie inintelligibles, en partie absurdes, il est dit qu'elles forment une théorie possédée par l'auteur depuis plusieurs années et vérifiée par des expériences faites par lui et M. Rooke devant la Société Royale.

Oldenburg écrivit à Huygens (14 février 1669). »Monsier Wren dit, »qu'à son advis, il n'y a point de démonstration de ce qu'il a advancé »dans son écrit du mouvement, sans qu'on suppose un grand nombre »d'autres postulata, qui demanderoient, peut estre, d'autres démonstrations."

Note 6. Anagrammes envoyés par Huygens à la Société Royale. Théorème d'Optique pp. 366 et 367,

Les propositions, envoyées par Huygens à la Société Royale sous forme d'anagrammes (*Oeuvr. Compl.* T. VI, pp. 355 et 487), sont les suivantes:

1. Une lentille composée de deux autres équivaut à (aemulatur) une lentille hyperbolique.
2. Une lentille de proportion sexcuple (rapport des rayons de courbure 1 à 6) est meilleure que toute autre. (Prop. XXVII de la *Dioptrique* de Huygens, minimum d'aberration).
3. Dans une lentille la troisième proportionnelle, dans une surface simple la quatrième proportionnelle donne le lieu de l'image. (Prop. XX et XII de la *Dioptrique*. Les termes de la proportion sont, pour la lentille: les distanees de l'objet au premier foyer, à la lentille et à l'image; pour une surface réfringente simple: les distances de l'objet au premier foyer, à la surface, à son centre et à l'image).

4. Quand on intervertit les lieux de l'objet et de l'œil, l'image sera vue sous le même angle qu'auparavant. (Prop. XL de la *Dioptrique.*)
5. Le mouvement circulaire d'un corps, animé de la vitesse qu'il acquiert en tombant du quart du diamètre, donne une force centrifuge égale à la gravité.
6. Les révolutions d'un pendule conique sont isochrones, lorsque les hauteurs du cône sont égales.
7. Lorsque l'angle du cône est droit, le temps de révolution sera au temps de la chute à travers la double hauteur du cône, comme la circonférence du cercle au diamètre.
8. Dans une cavité parabolique les révolutions sont isochrones.
9. Une figure oscillante quelconque est isochrone avec un pendule simple, dont la longueur s'obtient lorsque la somme des carrés des distances à l'axe de toutes les particules de la figure est divisée par la distance du centre de gravité à l'axe, multipliée par le nombre des particules.
10. Toute figure, soit ligne, soit surface, soit corps, oscillant dans le même plan autour d'axes différents également éloignés du centre de gravité, sera isochrone avec soi-même.
11. Lorsque le plan d'oscillation reste le même, et quelle que soit la distance de l'axe au centre de gravité de la figure, le produit de cette distance et celle du centre de gravité au centre d'oscillation sera le même. Nous le nommons le rectangle des distances (carré du bras d'inertie par rapport à un axe passant par le centre de gravité).
12. Lorsque l'axe est perpendiculaire au plan de la figure, le rectangle des distances est, dans un cercle: le demi-carré du demi-diamètre; dans un rectangle: le tiers du carré de la demi-diagonale; dans un triangle isocèle: $^1/_{18}$ du carré du diamètre plus $^1/_{24}$ du carré de la base; dans un secteur de cercle: le demi-carré du rayon moins le carré de la distance entre le centre de gravité du secteur et le centre du cercle; dans un polygone régulier quelconque: la moitié du carré de la perpendulaire menée du centre au côté, plus $^1/_{24}$ du carré du côté.
13. Le rectangle des distances dans un cylindre est $\frac{1}{12}$ du carré de la hauteur plus $\frac{1}{4}$ du rayon de la base; dans un cône: $\frac{3}{80}$ du carré de la hauteur plus $\frac{3}{80}$ du carré du diamètre de la base; dans une sphère: $\frac{2}{5}$ du carré du rayon.
14. Le temps de la descente à partir d'un point quelconque de la demi-cycloïde est au temps de la descente le long de l'axe de la cycloïde, comme la demi-circonférence du cercle au diamètre.

La proposition d'Optique spécialement signalée dans notre texte est le No. 4.

Pour reconnaître que ce théorème renferme toutes les propriétés des systèmes de lentilles centrés, il suffira de se figurer sur une droite, qui représentera l'axe d'un système CD, six points:

A, B, C, D E, F.

Soit, par rapport à ce système, E le point conjugué de A, F celui de B. Posons AC, la distance de A à l'objectif, $= x, BC = x', DE$, la distance de l'image de A à la surface réfringente postérieure du système, $= y, DF = y'$. Si un objet de hauteur $= h$ est placé en A, l'œil, que nous supposons se trouver en F, verra l'image formée en E sous un angle $\frac{Gh}{y' - y}$, lorsque G est l'agrandissement. Si, au contraire, le même objet se trouve en F, l'œil en A, les rayons lumineux parcourant le système en sens inverse formeront une image en B qui se montrera à l'œil sous un angle $\frac{h}{G'(x - x')}$, lorsque G' est l'agrandissement de l'image en F d'un objet qui se trouverait en B.

D'après la loi de Huygens ces deux angles sont égaux. On a donc

$$GG' = \frac{y' - y}{x - x'} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

Pour introduire dans cette équation les constantes qui caractérisent chaque système, on pourra supposer que l'objet se trouve placé en C, contre l'objectif, que l'image se forme alors à une distance o_2 en arrière de D et que son agrandissement soit G_2. La valeur o_2 sera évidemment la distance de l'anneau oculaire ou *point de l'œil*, et G_2 le rapport de l'anneau oculaire à l'ouverture de l'objectif. En introduisant ces deux constantes de l'appareil dans la formule (1), au lieu de y' et de G', on aura

$$GG_2 = \frac{o_2 - y}{x} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

De même, en supposant que l'image se forme en D, dans le plan de la dernière surface réfringente, l'objet devra se trouver dans le plan de l'anneau oculaire du système renversé. La distance de ce plan à l'objectif C sera une autre constante du système, que nous désignons par o_1. Il en sera de même de l'agrandissement de l'image en D que nous désignons par G_1. On aura donc encore:

$$GG_1 = -\frac{y}{x - o_1} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

Des deux équations (2) et (3) on peut éliminer soit G, soit x ou y. Dans le premier cas on a:

$$-o_1 o_2 + o_2 x + o_1 y + \frac{G_2 - G_1}{G_1} xy = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

Dans le second, en éliminant x:

$$G = \frac{1}{o_1 G_2}\left(o_2 + \frac{G_2 - G_1}{G_1} y\right) \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

Les équations (4) et (5) ont la même forme que les équations

$$r + s x + c y + p x y = 0 \qquad (6)$$

$$G = s + p y \qquad (7)$$

qui se déduisent des équations de Lagrange et qui suffisent pour résoudre tous les problèmes relatifs au lieu et à la grandeur des images, ou plus généralement à la marche d'un rayon à travers un système de lentilles. (Voir l'annexe de ma *Relation des expériences qui ont servi à la construction de deux mètres étalons en platine iridié, comparés directement avec le mètre des Archives*, Annales de l'Ecole Polytechnique de Delft. Tome II, p. 89).

Entre les constantes des formules (4) et (6) il existe les relations:

$$o_1 = -\frac{r}{s}; \; o_2 = -\frac{r}{G}; \; G_1 = s; \; G_2 = \frac{c s - r p}{c}.$$

La quantité $c s - r p$ est l'indice de réfraction d'un rayon qui passerait du dernier milieu dans le premier. Dans les systèmes de lentilles, examinées par Huygens et par Lagrange, ces milieux sont identiques, savoir l'air, et par suite $c s - p r = 1$. Pour les systèmes qui ne satisfont pas à cette condition, tel que l'œil ou l'œil armé, la loi de Huygens deviendrait

$$G G' = n \frac{y' - y}{x - x'},$$

où n désigne l'indice de réfraction cité.

Remarquons que les formules (6) et (7), d'une application extrêmement facile, permettent de se dispenser de l'emploi des foyers, des points principaux, des points nodaux et de tous les autres points imaginés, qui compliquent plus qu'ils ne simplifient les problèmes, et dont la détermination, soit par l'expérience, soit par le calcul, est beaucoup moins simple que celle des constantes de ces formules. De plus, il faut nécessairement recourir à ces dernières, lorsqu'on veut traiter une question d'optique par l'analyse.

Les auteurs, assez nombreux, qui font précéder d'un aperçu historique leurs considérations sur les propriétés des systèmes optiques, signalent ordinairement Roger Cotes, le disciple de Newton, comme celui qui ait, le premier, fait connaître une loi qui s'applique à tout système de lentilles centré. Le théorème de Cotes a été publié dans le *Traité d'optique* de Robert Smith, le cousin de Cotes et son successeur comme „Plumian Professor" à Cambridge. Smith rapporte que le théorème avait été trouvé par Cotes peu de temps avant sa mort, survenue en 1716. La *Dioptrique* de Huygens a paru en 1703. Il y a lieu de s'étonner que ni Smith, ni aucun autre auteur après lui, n'aient tenu compte de l'ouvrage dont durant toute sa vie, les correspondants de Huygens lui ont instamment demandé la publication. Cependant, la *Dioptrique* de Huygens était bien supérieure à tout ce qui existait sur cette matière lors de sa publication;

et la proposition XL, restée inaperçue, doit être considérée, ainsi que nous venons de la montrer, comme une loi fondamentale, d'où découlent toutes les propriétés des systèmes de lentilles.

Note 7. Loi du pendule de Galilée p. 371.

Galilée a toujours regardé la loi du tautochronisme du pendule, ou de la chute suivant un arc de cercle, comme rigoureusement exacte. C'est ce qui résulte de sa lettre à Reael, du 6 juin 1637, (*Oeuvres Compl. de Chr. H.* T. III, p. 489) où il prétend que deux pendules d'égale longueur, dont l'un s'écarterait de la verticale de 80 degrés, l'autre de deux ou trois degrés, feraient cent oscillations exactement dans le même temps.

Note 8. Voyages de Christian Huygens, p. 372.

Le premier voyage de Huygens à Paris fut entrepris le 28 juin 1655. Il revint à la Haye le 19 décembre de cette année. Le deuxième commença le 12 Octobre 1660. De Paris il partit pour Londres le 19 mars suivant, il fut de retour à la Haye le 27 mai 1661. Il vint à Paris pour la troisième fois lorsque son père y résidait comme envoyé extraordinaire pour la mission rapportée dans la note 1. Il y arriva le 3 avril 1663, et accompagna son père dans son voyage à Londres du 7 juin au 1er Octobre, lorsqu'ils revinrent à Paris. A Londres, Christian assista, avec son père, à une séance de la Sociéte Royale le 20 juin 1663; une semaine plus tard il fut élu membre de cette Société. Lorsque Constantin se rendit pour la seconde fois à Londres, il désirait que Christian l'accompagnerait de nouveau, mais celui-ci, depuis longtemps impatient de retourner à ses travaux, prit congé de son père à Calais, le 13 juin 1664.

Le quatrième voyage de Huygens à Paris eut pour objet son établissement définitif. Il y arriva le 21 avril 1666. Pour rétablir sa santé il retourna dans sa patrie le 9 septembre 1670, accompagné de son frère Louis, qui l'avait soigné pendant cinq mois. Il put retourner à Paris le 12 juin 1671. Tombé malade de nouveau, il fut reconduit à la Haye par son beau-frère Doublet, le 12 mars 1673. Son dernier séjour à Paris dura du 24 juin 1678 au 11 septembre 1681. Ce fut encore Doublet, accompagné cette fois de sa femme, Suzanne, la sœur que Huygens avait en grande affection, qui le reconduisit vers la maison paternelle.

Un dernier voyage de Huygens à Londres eut lieu du 16 juin à la fin d'août 1689.

Le séjour simultané de Christian et de son père à Paris, en 1663, a fait naître l'anecdote des relations de Christian avec Ninon de Lenclos et du mauvais quatrain que Christian aurait adressé à la courtisane. Arago qui, — même après le bel éloge de Condorcet, — a cru pouvoir résumer la vie de Huygens en quatre pages, en a consacré une demie à cette histoire. Il est démontré aujourd'hui que le quatrain

est du père Constantin. Fontenelle, qui en fait mention dans ses *Mémoires sur la vie de Mademoiselle de Lenclos*, s'est trompé en admettant que l'ambassadeur des Etats-Généraux en France de 1661 à 1665 était Christian. La Correspondance de Christian Huygens, Tome IV p. 183, met hors de doute que c'est Constantin et non Christian qui fut en relation avec Ninon.

Note 9. Huygens, premier membre de l'Académie des Sciences de Paris, p. 374.

Le rapport entre l'appel de Huygens à Paris et les projets de Colbert relatifs à la fondation de l'Académie des Sciences était bien connu des contemporains. Moray écrit à Huygens (*Oeuvr. Compl.* T. VI. p. 11): "Ayant appris que le Roy de France vous avoit convié d'aller demeurer "à Paris pour y establir une Académie pour la Philosophie naturelle "comme la Société Royale."

Note 10. Correspondants de Huygens à Londres, p. 374.

A Londres les principaux correspondants de Huygens furent R. Moray, et par son intermédiaire Robert Boyle, Lord Brouncker, Oldenburg et Wallis. Les lettres de Huygens circulaient parmi les amis et parmi les membres de la Société Royale. Souvent elles furent lues en séance. Moray écrit à Huygens: "Vos lettres sont parfois 3 semaines ou un "mois hors de mes mains devant que je puisse mesme avoir le contente- "ment de les lire avec attention. Elles sont tantost entre les mains de "Mylord Brouncker, tantost de Monsieur Boile et de plusieurs autres; "de sorte que si quelqu'un de ces messieurs se trouve aupres de moy lors- "que les vostres me sont rendues, ou que je commence à les lire, ils me "les arrachent et ne me les rendent point de 3 ou 4 jours ou davantage."

Note 11. Programme des travaux de l'Académie dressé par Huygens, p. 375.

La liste, dressée par Huygens, des sujets propres à être traités dans l'Académie, est la suivante:

1. Trouver la ligne méridienne et la hauteur du Pole à Paris, qui sont les fondemens de toutes autres observations astronomiques.
2. Restitution des estoiles fixes, en quoy gist tout le fondement de l'astronomie.
3. Mesurer les Diamètres du soleil et de la lune dans leurs diverses distances, ce qui servira à trouver des nouvelles hypothèses pour leur mouvement et meilleures que celles que l'on a jusqu'à cet heure.
4. Observer la quantité de la réfraction de l'atmosphère qu'il est nécessaire de scavoir pour rectifier les observations des hauteurs du soleil et des estoiles.

5. Observer l'inégalité des jours et establir leur équation qui est si nécessaire pour le calcul du mouvement de la lune et pour les éclipses.
6. Perfectionner les lunettes d'approche et les microscopes.
7. Observer la réfraction dans toutes sortes de corps diaphanes.
7^1. Observer si la lumière se communique de loin en un instant.
8. Observer les diamètres des planètes pour en déterminer la proportion de leurs grandeurs entre elles et au regard du soleil.
9. Observer les taches des planètes et trouver de là leur mouvement à l'entour de leurs axes.
10. Observer le mouvement des compagnons de Jupiter et en faire des tables.
11. A l'aide de ces tables observer icy et en d'autres lieux du monde, comme en Madagascar, l'occultation de quelqu'un des dits compagnons derriere ou devant Jupiter pour trouver par là la vraye longitude des dits lieux et rectifier les cartes.
11^1. Observer la déclinaison de l'aimant et le changement qui y arrive
12. Envoyer des horologes a pendule sur mer avec les instructions nécessaires et une personne qui en ait soin pour pratiquer l'invention des Longitudes qui a desià si bien reussi dans les experiences qu'on en a faites.
13. Mesurer les temps et proportions de la descente des corps pesants dans l'air.
14. Mesurer la grandeur de la terre. Aviser aux moiens de faire les cartes géographiques avec plus d'exactitude que jusqu'icy.
15. Establir pour jamais la mesure universelle des grandeurs par le moyen des pendules et ensuite aussi celle des poids.
16. Trouver au juste la proportion de la pesanteur des metaux et de toute sorte de corps solides et liquides.
17. Chercher la pesanteur de l'air par le moyen de la machine du vuide qui sert à une infinité d'autres belles expériences.
18. Observer la force et la vitesse du vent.
19. Item la vitesse et force de l'eau courante et leur raport avec la pente.
19^1. Aviser aux moyens de hausser l'eau les meilleurs et plus simples.
20. Examiner la force de la poudre à canon.
31. Item celle de l'or fulminant.
22. Item de l'eau raréfiée par le feu.
23. Examiner la force qu'ont les corps à s'éloigner du centre par le mouvement circulaire.
24. Examiner la force de percussion ou la communication du mouvement par la rencontre des corps dont la connoissance est très utile pour les Méchaniques.
25. Examiner le raport des tons avec la grandeur et figure des corps sonnants.

26. Item le raport des sons des cordes avec leur longueur, grosseur, poids et tension.
27. Déterminer quel est le meilleur accord pour les orgues, clavecins, carillons de cloche, etc.

Enfin, au bas de la page du Journal, sans numéro:

Observer et definir les divers degrez de la chaleur ou du froid et leurs effects par le moyen des thermomètres. Avoir des tuyaux avec du vif argent en expérience continuelle pour examiner ses diverses hauteurs et leur raport avec la constitution de l'air presente ou future.

Le programme, remis à Colbert, a été publié par M. J. Bertrand dans son ouvrage *L'Académie des Sciences et les Académiciens de 1666 à 1793*, p. 8. Huygens y énumère cinq sujets de travaux, les nos. 17, 18, 20, 22 et 24 de la liste précédente. Ceux relatifs à la force de la poudre à canon et de l'eau raréfiée par le feu s'y trouvent rédigés comme il suit:

Examiner la force de la poudre a canon en l'enfermant en petite quantité dans une boîte de fer ou de cuivre fort espaisse.

Examiner de même la force de l'eau raréfiée par le feu.

Note 12. La machine pneumatique, perfectionnée par Huygens, p. 375.

Les travaux de Huygens relatifs à la machine pneumatique datent de son premier voyage en Angleterre. En 1661 il y rencontra Boyle et assista aux expériences de ce dernier touchant le vide. De retour à la Haye il se mit aussitôt à construire une „machine du vide" qu'il munit d'un plateau. Un manomètre à eau lui servait à mesurer le degré d'épuisement de l'air.

La supériorité évidente de l'instrument construit par Huygens fut la cause que de Monmor consulta Huygens pour en faire construire une pareille. La machine que Huygens construisit plus tard pour l'Académie se trouve décrite dans les Registres de l'Académie, Tome IV, sous la date du 14 avril 1668, avec le préambule suivant:

„Le mesme jour Mr. Huygens fit voir à la Compagnie une machine pneumatique de nouvelle fabrique qu'il avait fait faire, car celle de Mr. Gericke qui est décrite dans la Technique du P. Schott avait esté jugée trop incommode. Et quoy que Mr. Boyle l'ayt perfectionnée ou plustost qu'il en ayt faict une nouvelle dont il a donné la description dans le livre intitulé: *Nova experimenta Physico-mathematica de aere*, neantmoins on y avait encore trouvé quelques défauts. C'est pourquoy Mr. Huygens qui avoit esté prié de faire preparer tout ce qui estoit nécessaire pour les expériences du vide, avoit fait faire une machine beaucoup plus commode dont voicy la figure."

Cette figure manque dans les Registres. Toutefois, on la trouve dans un des in-folio, dans lesquels Huygens rassemblait ses notes et ses calculs.

La figure est datée: Parisiis, Maj. 1668 et porte cette inscription „Ajusté „la machine du vuide mieux qu'auparavent suivant cette figure dont la „description s'ensuit." La description est identique à celle qui se trouve dans les Registres de l'Académie.

Dans les *„Mémoires pour servir à l'Histoire Naturelle des animaux et des plantes par Messieurs de l'Académie des Sciences, Amsterdam, Pierre Mortier*, 1726, on trouve vis-à-vis du titre une gravure de Duflos représentant Louis XIV visitant l'Académie des Sciences (5 décembre 1881, voir Maindron *L'Académie des Sciences*, p. 16). Parmi les instruments qui figurent dans ce tableau, la machine pneumatique de Huygens occupe une place très-marquée. Huygens avait déjà quitté l'Académie.

M. Gerland a publié, dans les *Annales de Wiedemann* (T. II et XIX) et récemment encore dans le *Zeitschrift für Instrumentenkunde* (T. XI) deux articles intéressants sur les mérites de Huygens à l'égard de la machine pneumatique. Les données qu'il avait à sa disposition se bornaient à celles que fournit le Tome III des *Oeuvres Complètes de* Christiaan Huygens. C'est peut-être la raison que l'auteur est tombé dans une erreur qu'il nous semble important de rectifier. En parlant de Huygens M. Gerland dit: „Il ne correspondait pas avec Boyle. Entre ces deux paraît avoir existé une certaine jalousie. Tout au moins Huygens, le père, racontait-il à Chapelain que les expériences de Huygens avec la machine pneumatique avaient vivement mécontenté Boyle." Le passage de la Correspondance de Huygens, auquel est emprunté cette particularité, est la phrase suivante d'une lettre de Chapelain à Christian. „J'apprendray de Monsieur vostre Père ce que c'est que vostre machine pour le „vuide à l'envi de Monsieur Boile. Ce ne peut estre rien que d'excellent „venant de vous".

M. Gerland a évidemment été induit en erreur, en attribuant aux mots *à l'envi de* un sens pareil à celui du mot *envie*. Huygens et Boyle se communiquaient sans aucune réticence tout ce qu'ils imaginaient pour perfectionner la machine pneumatique. Moray leur servait d'intermédiaire, probablement parce que Huygens, qui ne parlait l'anglais que difficilement, n'écrivait jamais dans cette langue, tandis que Boyle n'écrivait ni le latin, ni le français.

La nature affectueuse des relations qui existaient entre Boyle et Huygens, au temps même où ils s'occupaient de la machine du vide, se montre clairement dans les passages suivants de la Correspondance de Huygens. A l'occasion d'un ouvrage nouvellement paru de Boyle, *A Defence of the Doctrine touching the Spring and weight of the air*, Huygens écrit à Moray: „Pour n'avoir encore que parcouru le livre de Monsieur Boile. je n'ai pu remarquer toutes les belles choses qu'il contient, mais aux endroits que j'ay leu je voy paroistre beaucoup d'esprit

et de modestie, avec cette retenue ordinaire qui l'empesche de parler définitivement, ainsi que font la pluspart des philosophes d'ajourdhuy"

Boyle répond à Moray „J'aperçois par la lettre de M. de Zuylichem, laquelle par votre faveur je viens de recevoir, que mes livres précédents dont j'ai eu la hardiesse de l'importuner, n'ont pas épuisé sa bienveillance envers mes écrits, puisqu'il lui a plu de parler de mon dernier en des termes tels qu'il m'est plus facile d'y être sensible et d'en rougir que de les mériter; ce que je vous prie de lui faire savoir à la première occasion que vous lui écrivez."

Note n°. 13. Huygens et Papin, p. 379.

La correspondance de Huygens et Papin, comprenant neuf lettres tirées des manuscrits de Leyde, à été publiée par M. Gerland dans l'ouvrage: Leibnizens und Huygens' Briefwechsel mit Papin, Bearbeitet und auf Kosten der Kön. Preussischen Akademie der Wissenschaften herausgegeben von Dr. Ernst Gerland, Berlin 1881.

L'étroite relation qui existe entre la machine à vapeur de Papin et la machine à poudre à canon de Huygens apparaît surtout dans le passage suivant d'une lettre de Papin à Huygens, de Marbourg ce 20/10 Aoust 1690.

„J'ay depuis peu envoyé à Lipsik une nouvelle maniere de faire le vuide que je trouve plus commode et de moins de despense que ne serait la poudre à canon: c est par le moien de l'eau qui se rarefie en vapeurs: et outre la commodité et l'épargne ell'a encor un grand avantage en ce qu'elle fait le vuide parfait; au lieu que la flamme de la poudre à canon laisse toujours quelque quantité d'air."

Huygens n'a pas répondu à cette remarque. Sa lettre du 2 septembre s'est croisée avec celle de Papin. La correspondance suivante ne contient plus rien sur se sujet.

La description de la machine à vapeur de Papin parut dans les *Acta Eruditorum* de Leipzig, 1690, p. 410. Papin ne cite pas le nom de Huygens, mais renvoie à une lettre imprimée dans les *Acta* de septembre 1688, où il décrit une modification de la machine de Huygens. Il y dit, entre autres: „Lectores igitur monendos hic arbitror, mihi tunc temporis id honoris obtigisse, ut in regia Bibliotheca apud Illustrissimum Dominum Hugenium degeram, ipsique ad ejusdem molimina meam praestarem operam; ipse ego experimentum coram Domino Colberto institui."

L'appareil de Huygens consistait en un cylindre de fer blanc, dans lequel était moulé un cylindre creux de plâtre. Le diamètre intérieur de ce dernier était d'un pied, la hauteur de 3 pieds et demi. La machine à poudre à canon construite par Papin en 1688 n'était qu'un modèle de 16 pouces de hauteur et de 5 pouces de diamètre. Papin y avait amé-

lioré la manière d'introduire la poudre et la disposition des soupapes.

On ne peut guère douter que l'idée du fonctionnement particulier de la machine à poudre est venue à Huygens lorsqu'il s'occupait de la machine pneumatique qui, étant à simple effet, lui faisait sentir à chaque coup de piston l'effet considérable de la pression de l'air atmosphérique.

Note nº. 14. Propagation rectiligne de la lumière. Principe de Huygens, p. 381.

Sir G. G. Stokes, dans la première de ses *Burnett Lectures*, *On light*, p. 19, ne paraît pas admettre que Huygens ait fourni une explication suffisante de la marche rectiligne des rayons lumineux. En parlant du célèbre principe de Huygens il dit: „mais ce principe en lui-même ne suffit pas pour expliquer les rayons. Il prouve, ou au moins semble prouver trop. On peut l'appliquer aussi bien au son qu'il est appliquable à la lumière lorsqu'on suppose que celle-ci consiste en ondulations; et si la raison donnée par Huygens était complète, il devrait également exister des rayons de son donnant des ombres aussi bien définies que la lumière." A la page suivante M. Stokes résume sa discussion en ces mots: „Ainsi, malgré tout ce qu'a fait Huygens, l'existence de rayons et d'ombres, une des propriétés les plus marquées de la lumière, n'a pas trouvé une explication satisfaisante dans la théorie des ondulations telle qu'elle est sortie des mains de Huygens, et c'est dans cet état que cette théorie est restée bien plus longtemps qu'un siècle. La raison donnée par Huygens des lois de la réflexion et de la réfraction ne laisse rien à désirer, si ce n'est en ce que ces lois présupposent la notion de rayons. Je ne parle pas maintenant de sa découverte des lois de la double réfraction dans le cristal d'Islande, parce que ceci appartient à un chapitre tout différent de ce sujet."

Pour mettre en lumière ce qui nous paraît peu fondé dans cette remarque, qui a déjà été faite par Newton, nous croyons pouvoir nous borner à citer quelques lignes du *Traité de la Lumière*, quelques autres du *Discours sur la Cause de la Pesanteur*, où Huygens défend son principe contre les objections de Newton, et enfin le jugement de celui-ci après la défense de Huygens.

Dans le *Traité de la Lumière* p. 9, Huygens dit: „Or le mouvement successif de la lumière estant confirmé de cette manière, il s'ensuit, comme j'ay déjà dit, qu'il s'étend par des ondes sphériques, ainsi que le mouvement du Son.

»Mais si l'un et l'autre se ressemblent en cela, ils diffèrent en plusieurs autres choses, sçavoir en la première production du mouvement qui les cause; en la matière dans laquelle ce mouvement s'etend; et en la manière dont il se communique. Car pour ce qui est de la production du

son, on sçait que c'est par l'ébranlement subit d'un corps entier, ou d'une partie considerable, qui agite tout l'air contigu. Mais le mouvement de la lumière doit naitre comme de chaque point de l'objet lumineux pour pouvoir faire apercevoir toutes les parties différentes de cet objet, comme il se verra dans la suite."

Et plus loin: "L'agitation au reste des particules qui engendrent la lumière doit estre bien plus prompte et plus rapide que n'est celle des corps qui cause le son, puisque nous ne voyons pas que le fremissement d'un corps qui sonne est capable de faire naitre de la lumière, de mesme que le mouvement de la main dans l'air n'est pas capable de produire du Son."

Dans l'Addition au *Discours de la Cause de la Pesanteur*, lequel dans l'édition originale fait suite au *Traité de la Lumière*, Huygens, en parlant des *Principa* de Newton, répond comme il suit aux objections de ce dernier.

»Il me dira peut estre, que, quand on m'auroit accordé que la matière éthérée consiste en des particules qui se touchent, pour transmettre la lumière, on ne verrait pas pourtant qu'elle observeroit cette regle de ne s'étendre qu'en ligne droite, comme elle fait, parce que cela est contre sa Propos. 42 du 2 Livre, qui dit que le mouvement, qui se repand dans une matière fluide, ne s'étend pas seulement tout droit depuis son orifice, après avoir passé par quelque ouverture, mais qu'il s'écarte aussi à costé. A quoy je repons par avance, que ce que j'ai allegué pour prouver que la lumière (horsmis en la reflexion ou en la refraction) ne s'étend que directement ne laisse pas de subsister nonobstant la dite Proposition. Parce que je ne nie pas que, quand le Soleil luit à travers une fenestre, il ne se repande du mouvement à costé de l'espace éclaire; mais je dis que ces ondes detournées sont trop foibles pour produire de la lumière. Et qoyqu'il veuille que l'emanation du son prouve que ces epanchemens à costé sont sensibles, je tiens pour assuré qu'elle prouve plustost le contraire. Parce que si le son, ayant passé par une ouverture, s'étendait aussi à costé, comme veut Mr. Newton, il ne garderoit pas si exactement, dans l'Echo, l'égalité des angles d'incidence et de réflexion; en sorte que quand on est placé en un lieu, d'où il ne peut point tomber de perpendieulaire sur le plan reflechissant d'un mur un peu eloigné, on n'entend point repondre l'Echo au bruit qu'on fait en ce lieu, comme je l'ai experimenté très souvent. Je ne doute pas aussi, que l'experience qu'il apporte du son qu'on entendroit non obstant une maison interposée, ne se trouvast toute autre, pourvû que cette maison fut placée au milieu de quelque grande eau, ou en sorte qu'il n'y eust rien autour, qui pust renvoier quelque parcelle du son par reflexion.

"Et pour ce qu'il dit, qu'en quelque endroit qu'on soit dans une chambre, dont la fenestre est ouverte, on y entend le son de dehors, non pas par

la reflexion des murailles, mais venant directement de la fenétre, on voit combien il est facile de s'y abuser, à cause de la multitude des reflexions reïterées, qui se font comme dans un instant; de sorte que le son, qui s'entend comme venant immédiatement de la fenétre ouverte, en peut venir, ou des endroits fort proches, après une double reflexion. J'avouë donc, que pour ce qui est des ondulations ou cercles qui se font à la surface de l'eau, la chose se passe à peu près comme l'assure Mr. Newton: c'est à dire qu'une onde, apres avoir passé l'ouverture, se dilate en suite d'un costé et d'autre, et toutefois plus faiblement là que dans le milieu. Mais pour le son, je dis que ces emanations par les costez, sont presque insensibles à l'oreille, et qu'en ce qui est de la lumière, elles ne font point d'effet du tout sur les yeux.

„J'ai cru devoir aller au devant de ces objections que pouvoit suggerer le Livre de Mr. Newton, sçachant la grande estime qu'on fait de cet ouvrage, et avec raison, puis qu'on ne sçaurait rien voir de plus sçavant en ces matières, ni qui temoigne une plus grande penetration d'esprit."

On doit reconnaître, en effet, que l'expérience ordinaire de tous les jours par laquelle nous est rendue familière l'idée que le son contourne les obstacles ne prouve pas plus contre la propagation rectiligne des ondes acoustiques que ne le ferait contre celle des ondes lumineuses le fait qu'un faisceau de rayons du soleil pénétrant par une ouverture dans une chambre fermée aux murs blanchis permet de lire des caractères imprimés dans tous les coins de l'appartement. On ne connaît pas jusqu'ici une expérience probante, qui fasse connaître exactement la mesure dans laquelle les ondes acoustiques, provenant d'un corps vibrant de faible dimension par rapport à la distance, sont appréciables à l'oreille humaine dans l'espace de l'ombre géométrique d'un écran, lorsque tous les corps qui, en dehors de l'air, peuvent propager et réfléchir le son, sont absolument exclus. On sait seulement que l'argument emprunté par Huygens à l'écho a gagné en force par les expériences de la réflexion du son contre des miroirs concaves et sa réfraction dans des ballons de collodion.

Newton lui-même d'ailleurs s'est déclaré satisfait de la défense de Huygens; il a reconnu que la propagation du son est plutôt rectiligne „magis rectilineus". Nous faisons suivre ici un passage d'une lettre qu'il écrivit le 16/26 Octobre 1693 à Leibnitz, au sujet du *Discours sur la Cause de la Pesanteur* de Huygens[1]). Il est remarquable sous plus d'un rapport.

[1]) J. Edleston, Correspondence of Sir Isaac Newton and Professor Cotes, including Letters of other eminent men. London, 1850, p. 278. Une partie de la lettre a été reproduite en facsimile dans le Journal de Crelle T. XXXII d'après l'original de la bibliothéque de Hanovre. La lettre se trouve aussi dans les Œuvres de Leibnitz, édition de Berlin.

»Quae vir summus Hugenius in mea notavit ingeniosa sunt. Parallaxis solis minor videtur quam ipse statueram, et motus sonorum forte magis rectilineus est, at coelos materia aliqua subtili nimis implere videtur. Nam cum motus coelestes sint magis regulares quam si a vorticibus orirentur, et leges alias observent, adeo ut vortices non ad regendos sed ad perturbandos Planetarum et Cometarum motus conducant, cumque omnia coelorum et maris phaenomena ex gravitate sola secundum leges a me descriptas agente accurate quantum sentio sequantur, et natura simplicissima sit, ipse causas alias omnes abdicandas judicavi et coelos materia omni quantum fieri licet privandos, ne motus Planetarum et Cometarum impediantur aut reddantur irregulares. At interea si quis gravitatem una cum omnibus ejus legibus per actionem materiae alicujus subtilis explicuerit, et motus Planetarum et Cometarum ab hac materia non perturbatos iri ostenderit, ego minime adversabor."

Note n°. 15. Hypothèse des divers milieux de Huygens, p. 382.

Dans son *Discours sur la Cause de la Pesanteur*, lu à l'Académie des Sciences de Paris, le 28 août 1669, Huygens admet que, en dehors de l'éther, il existe des fluides d'une ténuité incomparablement plus grande qui le traversent. Les passages les plus marquants relatifs à cette hypothèse sont les suivants:

»Il peut y avoir autour de nous encore d'autres sortes de matières de différents degrez de tenuité, quoyque toutes plus grossières que n'est la matière qui cause la pesanteur.

»Il ne faut pas au reste trouver estranges ces différents degrez de petits corpuscules, ni leur extrême petitesse. Car bien que nous ayons quelque penchant à croire que les corps, à peine visibles, sont desja presque aussi petits qu'ils le peuvent estre, la raison nous dit que la mesme proportion qu'il y a d'une montagne à un grain de sable, ce grain la peut avoir à un autre petit corps et cettuicy encore à un autre, et cela autant de fois qu'on voudra."

Dans son *Traité de l'Aimant*, Huygens suppose que la matière qui cause les phénomènes de mouvement magnétiques est plus subtile que l'éther lumineux, mais moins déliée que celle qui cause la pesanteur; et il dit encore à cette occasion: »Il ne faut pas au reste trouver estrange ces divers degrez de petitesse, puisqu'en diminuant, aussi bien qu'en croissant, la progression possible est infinie."

Note n°. 16. Attraction universelle découverte par Newton, p. 383.

A l'égard des progrès que Newton, dans ses recherches sur l'attraction universelle, avait accomplis dans la période qui a précédé la publica-

tion de l'*Hórologium Oscillatorium* de Huygens, il existe beaucoup d'incertitude, de malentendus et même d'erreur évidente. Ce qu'on a admis à peu près généralement jusqu'ici repose presque entièrement sur les renseignements, très peu sûrs, fournis par de prétendues communications orales que Newton lui-même, d'après le témoignage de quelques amis, aurait faites dans un âge avancé. D'après cette légende, Newton aurait, dès 1666, essayé d'expliquer le mouvement circulaire de la lune par la gravité, dont l'intensité serait affaiblie selon la loi des carrés des distances. Une valeur trop inexacte adoptée pour le rayon de la terre l'aurait induit en erreur, et contraint d'admettre que, en dehors de l'influence de la gravité, des tourbillons comme ceux de Descartes avaient quelque part au mouvement de la lune. Ce ne serait qu'après avoir eu connaissance, plusieurs années plus tard, de la mesure du méridien par Picard, qu'il aurait repris son calcul et vérifié ainsi pour le satellite de la terre la célèbre loi des carrés. A ce récit Robinson, en 1804, a ajouté l'anecdote populaire d'après lequel Newton, s'apercevant que ses chiffres allaient lui donner le résultat désiré, aurait été tellement ému qu'il dut prier un de ses amis de terminer son calcul.

Il n'existe de Newton lui-même aucun témoignage écrit d'où il résulte que les choses se seraient passées comme le veut cette légende. Cependant, si l'histoire était véritable, Newton aurait eu non seulement l'occasion, mais aussi le plus grand intérêt à la faire connaître.

Un mémorandum [1]), trouvé dans ses papiers relatifs à la controverse avec Leibnitz, contient quelques détails concernant l'histoire de ses *Principia*. La pièce est fautive à l'égard des dates, contient d'autres erreurs, et est biffée en son entier. Si elle a été réellement écrite par Newton, celui ci l'a rédigée plusieurs années [2]) après la publication des *Principia*, probablement 48 années après l'époque à laquelle se rapportent les faits cités. Dans cet écrit il est seulement affirmé que, vers 1666, il avait comparé la force nécessaire pour retenir la lune dans son orbite avec la force de la gravité à la surface de la terre, et trouvé qu'elles concordaient assez bien (pretty nearly).

Dans une lettre dont l'authenticité est bien prouvée, celle adressée à Halley le 20 juin 1686, Newton rapporte au contraire que vers 1671 il calculait le rapport de la gravité au „conatus recedendi a centro terrae" de la lune, *mais pas assez exactement* (but not accurately enough). Newton écrivit cette lettre pour défendre ses droits vis-à-vis des réclamations de Hooke qui prétendait avoir trouvé la loi des carrés avant lui.

[1]) Voir la monographie de Rouse Ball, An essay on Newton's Principia. London, 1893 p. 7.

[2]) 28, d'après Rouse Ball.

Newton, très ému de l'intervention de ce perpétuel inventeur de choses qu'un autre venait de découvrir, y accumule les preuves en faveur de ses propres droits. Comment aurait-il négligé de dire que l'inexactitude de son calcul provenait de celle d'une donnée dont il ne pouvait être rendu responsable? Peut-on admettre qu'il n'aurait pas relevé cette circonstance décisive en sa faveur, si telle en effet avait été la cause de l'insuccès, et non l'insuffisanse des lois admises dans le calcul?

Les considérations suivantes nous semblent prouver que le récit généralement admis relatif à la découverte de Newton ne peut supporter un examen critique, et que l'illustre philosophe ni en 1666, ni plus tard avant la publication de l'*Horologium Oscillatorium*, n'a pu opérer la célèbre vérification qui forme le fondement de son système.

D'abord, il est invraisemblable qu'un manque de concordance de deux chiffres, tel qu'il pouvait résulter d'une valeur inexacte attribuée au rayon de la terre, ait pu contraindre Newton d'abandonner son hypothèse et de recourir aux tourbillons. Newton n'a pu ignorer que les mesures de la terre à cette époque admettaient une marge assez étendue pour l'accélération de la force centrifuge de la lune. Il en était de même de l'autre donnée nécessaire pour opérer la vérification, savoir l'accélération de la pesanteur à la surface de la terre et dans le vide. Personne ne pouvait lui fournir cette valeur avec quelque précision, avant que Huygens n'eût fait connaître la manière de la déduire de la longueur du pendule à secondes, et l'eût déterminée lui même.

Mais, de plus, il est constant que Newton, avant 1685, ne connaissait pas même les lois qui seules permettent d'établir le calcul. Il n'admettait pas, et, en effet, il n'avait pas le droit d'admettre, que les distances qu'il devait introduire dans le calcul devaient être mesurées depuis le centre de la terre. Dans la lettre citée à Halley, il dit expressément: „jamais je n'ai admis la proportion des carrés (duplicate proportion) plus loin que jusqu'à la surface de la terre, et *qu'elle n'est pas suffisamment exacte jusqu'à cette distance, c'est ce que j'ai supposé jusqu'à ce que, l'année passée* (1685), *j'ai trouvé certaine démonstration.*"

Cette démonstration, en effet, concerne l'important théorème d'après lequel l'attraction d'une sphère composée de couches concentriques homogènes, équivaut à celle de sa masse réunie dans son centre. Le docteur Glaisher, dans son discours prononcé au deuxième centenaire de la publication des *Principia*, a justement remarqué que ce ne fut qu'après avoir trouvé cette démonstration que »Newton voyait déployé devant lui le mécanisme de l'univers."

La troisième loi de Kepler, combinée avec les lois de la force centrifuge, pouvait montrer que, pour des distances très grandes par rapport aux dimensions du corps central, l'attraction est inversément proportionnelle

au carré des distances; les trajectoires elliptiques des planètes pouvaient convaincre Newton, en 1684, qu'en divers points de ces trajectoires l'attraction suivait la même loi; pour comparer les attractions de la terre en un point de sa surface et à la distance de la lune il fallait, avant tout, savoir à partir de quel point de la terre les distances doivent être comptées.

Un autre témoignage de Newton lui-même n'est guère moins probant. Sur la foi de ce que Newton avance dans ses lettres à Halley, on doit admettre que, déjà à une époque reculée, il a su que la force centrifuge est proportionelle au carré des vitesses, et inversément proportionelle au rayon du cercle décrit. La valeur absolue cependant lui était inconnue. Ce qui à cet égard lui était connu peut se déduire du Scholium qui fait suite à la Proposition IV du Livre premier de ses *Principia.* Il y communique une autre démonstration des lois de la force centrifuge, celle que, d'après sa lettre du 14 juillet 1686 à Halley, il avait retrouvée parmi quelques vieux papiers. Elle est conçue en ces termes:

»Que l'on se figure un polygone, d'un nombre quelconque de côtés, inscrit dans un cercle. Et si un corps, tandis qu'il se meut avec une vitesse uniforme le long des côtés du polygone est réfléchi par le cercle dans chacun de ses angles, la force avec laquelle il frappe le cercle sera comme sa vitesse et par conséquent la somme des forces dans un temps donné comme cette vitesse et le nombre des réflexions ensemble, c'est-à-dire, pour un polygone donné, comme la longueur décrite dans ce temps et la même longueur divisée par le rayon du cercle; par conséquent si le polygone, ayant ses côtés diminués infiniment, coïncide avec le cercle, comme le carré de l'arc décrit dans un temps donné divisé par le rayon. C'est là la force par laquelle le corps pousse le cercle, et à cette force est égale la force contraire avec laquelle le cercle repousse le corps continuellement vers le centre."

La démonstration prouverait seulement que la force centrifuge est proportionelle au carré des vitesses et inversément proportionelle au rayon. Elle est évidemment incomplète et même peu rigoureuse. Au lieu de se baser sur une propriété déduite des lois du mouvement, elle part d'une donnée de l'observation, l'égalité des angles d'incidence et de réflexion, et la constance de la vitesse dans le choc oblique d'un corps contre une surface élastique. Il en résulte que le rapport entre la vitesse imprimée selon la normale et la vitesse du mouvement selon les côtés du polygone reste inconnu; et c'est justement ce qui rend impossible d'obtenir la valeur absolue de la force centrifuge. Lorsque Newton dit: Ceci est la force par laquelle le corps pousse le cercle (haec est vis qua corpus urget circulum) il ne peut pas, – s'il a voulu rester dans les limites d'une conclusion légitime, — avoir voulu exprimer que la valeur absolue de l'accélération de la force centrifuge est égale au carré de la vitesse divisée par le

rayon. Les termes cités, quoique ambigus, ne peuvent signifier autre chose, sinon que la force centrifuge, *in genere*, résulte de ce qu'il faut une réaction de la part du cercle pour produire un mouvement circulaire uniforme, et qu'elle suit, quant à sa grandeur, les mêmes lois.

Dans le Scholium cité, Newton rapporte d'ailleurs expressément que la valeur absolue de la force centrifuge a été trouvée par Huygens. Que lui-même il l'a apprise par *l'Horologium Oscillatorium*, c'est ce qui résulte d'autres témoignages qu'on rencontre dans ses lettres [1]). En chargeant Oldenburg de remercier Huygens de l'envoi de son livre il écrit: »Je me réjouis que nous avons à attendre un autre traité sur la force centrifuge." Or Huygens, dans les treize théorèmes qui terminent son ouvrage, avait donné toutes les propriétés ainsi que la mesure absolue de la force centrifuge, sans toutefois ajouter les démonstrations. Qu'est ce que Newton pouvait désirer sinon les démonstrations qui lui manquaient?

Mais tout doute s'évanouit devant la déclaration de Newton d'après laquelle, vers 1670, il ne savait pas calculer la diminution de la pesanteur qui résulte de la rotation de la terre. »Je calculais", écrit-il encore à Halley, »la force d'ascension sous l'équateur, résultant du mouvement journalier de la terre, mais déjà de faire ce travail (business) est une chose de beaucoup plus grande difficulté que je n'en avais conscience (then I was aware of)."

Dans la seconde édition des *Principia* de Newton, publiée par les soins de Cotes, la démonstration de la Proposition IV relative à la force centrifuge, que l'on trouve dans la première édition, a été remplacée par une autre qui conduit plus facilement à la comparaison de cette force et de celle de la pesanteur. La nouvelle démonstration permet de reléguer cette comparaison dans un corollaire, le Corollarium IX, ajouté dans cette édition.

Note n°. 17. Insuffisance de la loi de Newton aux yeux de Huygens, p. 383.

A l'Académie des Sciences de Paris, Roberval avait combattu le discours de Huygens sur la Cause de la Pesanteur. Dans sa réplique, conservée dans les Registres de l'Académie, Huygens dit: "j'exclus de la nature les qualités attractives et répulsives parce que je cherche une cause intelligi-

---

[1]) Dans le memorandum cité on rencontre la phrase suivante: Ce que Huygens a publié depuis, je crois qu'il l'a eu avant moi."

Dans sa lettre à Halley du 20 juin 1686, en parlant de Hooke, Newton dit: „Toutefois il ne l'entendait pas lui-même, comme je conclus de ses lettres, si ce n'est cinq ans après que chaque géomètre eût pu le lui dire. Car lorsque Huygens avait dit comment on pouvait trouver la force (centrifuge) dans tous les cas de mouvement circulaire, il avait dit en même temps comment il faut procéder dans ce cas-ci, aussi bien que dans tous les autres cas, et ainsi l'honneur de l'avoir fait dans ce cas-ci revient à Huygens."

ble de la Pesanteur, car il me semble que ce seroit dire autant que rien que d'attribuer la cause pourquoy les corps pesants descendent vers la terre à quelque qualité attractive de la terre ou de ces corps mesmes."

Dans le Discours publié, p. 159, on lit encore: »je ne suis pas d'accord d'un Principe qu'il (c. à. d. Newton) suppose dans ce calcul et ailleurs; qui est, que toutes les petites parties, qu'on peut imaginer dans deux ou plusieurs differents corps, s'attirent ou tendent à s'approcher mutuellement. Ce que je ne sçaurois admettre, parce que je crois voir clairement, que la cause d'une telle attraction n'est pas explicable par aucun principe de Mechanique, ni des regles du mouvement."

Note n°. 18. Objection de Huygens contre la théorie de l'émission, p. 384.

On la trouve, entre autres, dans le *Traité de la Lumière*, page 3, en ces termes:

„De plus quand on considère l'extrême vitesse dont la lumière s'étend de toutes parts, et que quand il en vient de différents endroits, mesme de tout opposez, elles se traversent l'une et l'autre sans s'empescher, on comprend bien que quand nous voyons un objet lumineux, ce ne sçauroit estre par le transport d'une matière, qui depuis cet objet s'en vient jusqu'à nous, ainsi qu'une bale ou une flesche traverse l'air: car assurément cela repugne trop à ces deux qualités de la lumière et surtout à la dernière."

L'objection a été reproduite par Euler. Arago, en la lui attribuant (Notice biographique de Fresnel, Œuvres I, p. 153) la combat en termes extrêmement vifs. Il fait remarquer que les corpuscules mouvants doivent produire une impression lumineuse lors même qu'ils se succéderaient à des distances de 770 lieues, vu que dans ce cas, en vertu de la prodigieuse vitesse de la lumière, les chocs se répéteraient encore cent fois par seconde. Arago estime sa réfutation tellement évidente et concluante qu'il applique à l'objection d'Euler cette remarque de Cicéron: *qu'on ne saurait imaginer rien de si absurde que les philosophes ne soient capables de soutenir.*

Il est clair que les grandes distances des corpuscules ne suffisent pas pour écarter l'objection de Huygens. Dans une enceinte fermée dont les parois intérieures sont uniformément éclairées, à chaque rayon passant d'un point A à un point B répondra un rayon de B vers A. Les deux rayons doivent s'entrechoquer, et il en est de même de tous les rayons qui traversent l'enceinte.

Note n°. 19. Vide newtonien de l'univers, p. 385.

Newton lui-même, dans la dernière période de sa vie, quoiqu'auparavant li n'eût pas nié l'existence d'une substance très subtile répandue partout,

a admis que l'univers était vide. Brewster dans ses *Memoirs of the Life, Writings and discoveries of sir Isaac Newton*, Vol. I pag. 144, l'a prouvé en citant un passage de la deuxième édition de *l'Optique*, revue par Newton lui-même. (Voir aussi la note n°. 14). Dans la Préface de la seconde édition des *Principia*, Roger Cotes qualifie l'hypothèse, que l'espace céleste serait rempli de quelque matière, d'*hypothesis ineptissima.*

La Préface témoigne de peu d'égards pour Huygens. Aucune mention n'y est faite de ses découvertes relatives à la force centrifuge, quoique l'auteur reconnaisse que Huygens a mesuré la pesanteur au moyen du pendule.

A la première page Cotes établit une distinction entre trois sortes de philosophes. En premier lieu, les sectateurs d'Aristote et des Péripatéticiens: »toti in rerum nominibus, non in rebus, sermonem quendam philosophicam censendi adinvenisse, philosophiam tradidisse non censendi." Ensuite d'autres »melioris diligentiae," en ce qu'ils se sont appliqués à procéder du simple au composé: »verum ubi licentiam sibi assumunt ponendi quascunque libet ignotas partium figuras et magnitudines, incertosque situs et motus; quin et fingendi Fluida quaedam occulta, quae corporum poros liberrime permeent, omnipotente praedita subtilitate, motibusque occultis agitata; jam ad somnia dilabuntur, neglecta rerum constitutione vera: quae sane frustra petenda est ex fallacibus conjecturis, cum vix eti am per certissimas observationes investigari posset. Qui speculationum suarum fundamentum desumunt ab Hypothesibus, etiamsi deinde secundum leges mechanicas accuratissime procedant, Fabulam quidem elegantem forte et venustam, Fabulam tamen concinnare dicendi sunt."

En troisième lieu Cotes cite les vrais philosophes qui s'en tiennent à l'expérience: »Nihil Principii loco assumunt quod nondum ex Phaenomenis comprobatum fuerit. Hypotheses non comminiscuntur, neque in Physicam recipiunt, nisi ut Quaestiones de quarum veritate disputetur". C'est à ce dernier groupe qu'appartient Newton.

On ne peut guère douter que par le deuxième groupe Cotes a voulu désigner non seulement les Cartésiens, mais spécialement encore Huygens. Les mots »etiamsi deinde secundum leges mechanicas accuratissimas procedant" désignent clairement l'auteur du *Traité de la Lumière.*

La partialité de Cotes saute aux yeux. Si dans son opinion Huygens a eu le tort d'écrire le *Traité de la Lumière*, l'auteur des *Principia* a proposé la théorie de l'émission de la lumière et a même essayé d'expliquer les effets de la pesanteur au moyen d'un courant de corpuscules se dirigeant de tous côtés vers le corps attirant.

C'est sans doute la partie citée de la Préface qui a fait dire à Leibniz qu'elle était »pleine d'aigreur." [1])

---

[1]) Au sujet de cette Préface Cotes écrivit à Newton (J. Edleston, Correspondence

Note n°. 20. Théorie de l'aimant, p. 386.

Huygens admet qu'un aimant est un corps qui laisse passer le fluide magnétique, universellement répandu, plutôt dans un sens que dans l'autre. Ce fluide est plus subtil que l'éther, il l'est moins que celui qui par son mouvement cause la pesanteur.

Le courant de fluide magnétique qui sort d'un côté de l'aimant et rentre par le côté opposé, chasse, d'après Huygens, l'éther qui, par sa réaction, tâche de réduire cet effet à un minimum et fait mouvoir les aimants, qu'il ne peut traverser, dans la direction qui répond à la plus rapide diminution.

L'effet du courant, par unité de volume, devant être proportionnel au carré de la vitesse, l'énoncé de Huygens revient à dire que le mouvement des aimants doit rendre minimum la somme des produits des éléments de volume du courant, multipliés par le carré de la vitesse. Or, cette somme, étendue au courant entier, constitue l'énergie potentielle des deux aimants, et le mouvement est, en effet, déterminé par la condition que cette énergie devienne un minimum.

Note n°. 21. Kosmotheoros, p. 387.

Le dernier écrit de Huygens porte le titre "*Christiani Hugenii Kosmotheoros, sive de Terris Coelestibus, earumque ornatu, conjecturae.* Ad Constantinum Hugenium, Fratrem: Gulielmo III. Magnae Britanniae Regi, a Secretis. Hagae Comitum, Apud Adrianum Moetjens, Bibliopolam. MDCXCVIII.

L'ouvrage a été traduit en hollandais, français, anglais et allemand. Huygens ne l'a terminé que peu de jours avant sa dernière maladie, en 1695. Il commit l'impression aux soins de son frère Constantin. Celui-ci, empêché par ses voyages et ses nombreuses occupations, ne put entreprendre l'impression qu'un an plus tard et mourut bientôt après.

Dans le livre premier, s'adressant à son frère, Huygens dit: "Utinam vero haec nostra narrare non omnibus possim, sed praeter te lectores arbitratu meo deligere liceret, qui nec Astronomicae scientiae, nec Philosophiae melioris rudes essent."

Dans ce discours, Huygens communique la première comparaison

---

etc. p. 151): „Je pense qu'il sera utile, en dehors de ce résumé concernant le Livre et ses perfectionnements, d'ajouter quelque chose concernant plus particulièrement la méthode philosophique employée et en quels points il diffère de celui de Descartes et d'Autres, je veux dire en démontrant d'abord le principe dont on fait usage." Dans une lettre adressée à Cotes le 31 mars 1713, Newton transmet les neuf lignes de la Préface de l'Auteur, qui dans la seconde édition précède immédiatement celle de Cotes, et il ajoute: „Si vous écrivez encore quelque autre Préface, je ne dois pas la voir, car je considère que l'on m'en demandera compte (I find that I shall be examined upon it).

faite par lui de l'intensité de la lumière du soleil et de celle de Sirius. Il trouve que le soleil devrait être 27664 fois plus éloigné de nous que sa distance actuelle pour donner la lumière de Sirius. Si l'on suppose que cette étoile est de même grandeur que le soleil et émet, par unité de surface, la même quantité de lumière, elle se trouverait donc à une distance 27664 fois plus grande que celle du soleil. Huygens calcule qu'un boulet de canon employerait 691600 années à parcourir cette distance. La lumière la franchirait en 0,4 an.

SUR L'OXYDE FERRIQUE HUMIDE AMORPHE, L'HYDROXYDE FERRIQUE CRISTALLIN, LES FERRITES DE POTASSIUM ET DE SODIUM

PAR

J. M. VAN BEMMELEN et E. A. KLOBBIE.

Tandis qu'il poursuivait ses recherches sur les hydrates colloïdaux et cristallins, le premier d'entre nous fut amené, par les travaux de M. Rousseau sur un corps, donné comme un hydrate cristallisé de l'oxyde ferrique, à publier déjà dès à présent des détails plus circonstanciés sur cette combinaison.

L'auteur trouva que l'oxyde ferrique précipité sous forme colloïde d'une solution, ne présente, pas plus que les oxydes du silicium, de l'aluminium, de l'étain et du chrome, de composition constante [1]). La teneur en eau dépend: 1° de la modification déjà subie lors de la dessication; 2° de la tension de la vapeur d'eau dans l'enceinte; 3° de la température. Tout cela se vérifie encore pour les oxydes colloïdaux qui viennent d'être cités, et s'accorde avec les propriétés des corps colloïdes [2]) (les hydrogels de Graham).

Les oxydes hydratés se comportent d'une manière entièrement différente s'ils sont précipités sous forme cristalline, comme le premier de nous l'a démontré pour l'oxyde de béryllium [3]) et plus tard pour l'oxyde d'aluminium [4]). Leur composition répond dans ce cas à une formule chimique;

---

[1]) *Rec. trav. chim.* 1888. T. 7. pp. 106–114.

[2]) Van Bemmelen. Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau. *Rec. trav. chim.* 1888. T. 7. pp. 36–69.

[3]) *Jour. f. prakt. Chem.* 1883. Bd. 26. pp. 227–246.

[4]) *Rec. trav. chim.* T. 7. pp. 63 et 82.

ils sont stables jusqu'à une température et une tension de vapeur déterminées [1]). Ils représentent les vrais hydrates.

On a souvent mentionné l'existence d'un oxyde de fer hydraté, précipité, d'apparence cristalline, et on a prétendu que c'était un véritable hydrate de composition déterminée. Mais toujours cette affirmation est restée douteuse.

C'est ainsi qu'en 1853 Wittstein [2]) a prétendu que l'oxyde précipité (colloïde) devient cristallin par un séjour prolongé dans l'eau, ou le devient même en peu de temps par l'effet d'une basse température. En 1858 Z. Roussin obtient par l'action de la potasse sur ses „nitrosulfures de fer" un oxyde ferrique, qu'il décrit comme „une poudre cristalline très-pesante; l'analyse donne la formule $Fe_2\,O_3\,.\,H_2\,O$ (l'auteur ne rapporte pas de chiffres), un sesquioxyde de fer hydraté, dans un grand état de pureté et parfaitement défini." C'est ainsi qu'il obtient encore: „un précipité cristallin entièrement sembable à celui que les nitrosulfures fournissent", en faisant agir la potasse sur le nitroprussiate de sodium.

M. G. Rousseau annonce en 1888—1891: 1° qu'il a pu transformer l'oxyde ferrique amorphe, humide, à haute température et dans un milieu de potasse ou de soude fondue, ou de carbonate et de chlorure alcalin, en une substance cristalline de la formule $Fe_2\,O_3\,.\,H_2\,O$, dans laquelle un peu d'eau est remplacée par de la potasse ou de la soude. Il semble surprenant que cet hydrate se formerait à des températures de beaucoup supérieures à celles auxquelles ce même hydrate perd de nouveau son eau après qu'il a été isolé de la masse en fusion. L'auteur rapporte encore 2° qu'il a métamorphosé en monohydrate des cristaux doubles d'oxyde et de

---

[1]) Voir, pour de plus amples détails sur la déshydratation des vrais hydrates et la dessication des oxydes colloïdaux, *Rec. trav. chim.* T. 7. pp. 57—59.

[2]) *Vierteljahrsschr. f. Pharm.* Bd. 2. p. 373.

[3]) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3e série, T. 52, p. 385.

chlorure ferrique, en les faisant bouillir avec de l'eau; et cela tandis que la forme cristalline était conservée [1]).

Enfin MM. H. Brunck et C. Graebe [2]) ont trouvé dans les parois attaquées d'une chaudière, qui avait été soumise pendant longtemps à l'action de soude fondue à la température du rouge sombre, un hydrate d'oxyde de fer cristallisé en plaques hexagonales L'analyse conduisit très-exactement à la formule $Fe_2\,O_3\,.\,H_2O$, et M. Groth établit la concordance de la forme cristalline avec celle de l'hématite.

MM. Brunck et Graebe trouvèrent des cristaux analogues dans les dépôts des chaudières servant à la fabrication de la soude caustique.

Déjà on a découvert, en partant d'une solution alcaline, les *vrais* hydrates d'oxydes qui autrefois n'étaient connus qu'à l'état amorphe et colloïde. Tel est le cas de $Be\,O.\,H_2\,O$ [3]), $Al_2\,O_3.\,3\,H_2O$ [4]), $Mg\,O.\,H_2O$ [5]), $Cd\,O.\,H_2O$ [6]), $(Pb\,O)_3, H_2O$ [7]), $Zn\,O.\,H_2O$ [8]). $Mn\,O.\,H_2\,O$ [5]) $Co\,O.\,H_2O$ [5]), $Tl_2\,O_3.\,3\,H_2O$ [8]), $(Pb\,O)_2.\,H_2O$ [9]). Il ne semblait donc pas improbable que Roussin aussi bien que MM. Rousseau, Brunck et Graebe avaient préparé l'hydrate cristallin. Celui-ci devait dans ce cas obéir à la loi générale, et demeurer inaltéré à une température déterminée, jusqu'à une tension de vapeur d'eau déterminée, quand on fait diminuer celle-ci.

---

[1]) *Compt. rend.* 1888. T. 106, p. 1530; 1888, T. 107, p. 240; 1890, T. 110, p. 1032; 1891, T. 113, p. 643.

[2]) *Ber. d. d. chem. Ges.* 1880, p. 725,

[3]) Van Bemmelen, *Journ. f. prakt. Chem.* N. F. Bd. 26, p. 227.

[4]) Van Bemmelen, *Rec. trav. chim.* T. 7, p. 82.

[5]) De Schulten, *Compt. rend.* T. 107, p. 72; T. 109, p. 266.

[6]) Ditte, *Compt. rend.* T. 94, p. 1310.

[7]) Ville, *Compt. rend.* T. 101, p. 375.

[8]) Dougl. Carnegie. *Chem. News.* Vol. 60, p. 113.

[9]) Luedeking, *Am. Chem. Journ.* Vol. 13, p. 120.

Nous rapportons brièvement ci-dessous les résultats de nos recherches.

1. Congélation de l'oxyde ferrique colloïde.

Wittstein avait annoncé que l'oxyde ferrique gélatineux devenait cristallin par un séjour prolongé sous l'eau. Ceci fut nié par Le Fort [1]), et Le Roy [2]) prétendit qu'il fallait pour obtenir ce résultat une basse température. „A la loupe on y distinguait facilement des paillettes cristallines". Ce fait fut confirmé par Limberger [4]). Wittstein fit enfin connaître [3]) qu'il avait refroidi de l'oxyde ferrique gélatineux fraîchement préparé jusque — 8½° pendant une nuit, et qu'à un grossissement de 35 fois il avait observé une structure cristalline très-évidente. La substance non refroidie au contraire se composait de grains amorphes.

Nous avons préparé aux dépens d'une solution très-diluée de $Fe_2 Cl_6$ de l'oxyde ferrique gélatineux, et nous l'avons soumis après lavage, pendant 48 heures, à un froid artificiel compris entre — 20° et — 5°. Dans l'hiver rigoureux de 1890/91, à une température comprise entre — 13° et — 11°, nous avons soumis à cette température une nouvelle portion du même produit pendant 4 jours, et puis 9 jours encore à une température de — 3° à — 2°. La substance était restée amorphe; examinée au microscope à un grossissement de 300 diamètres, elle ne montrait pas la moindre trace de structure cristalline. La manière dont se comporte l'eau unie au colloïde sec, à différentes températures et à diverses tensions de vapeur d'eau, était aussi restée la même, comme il résulte du tableau suivant.

---

1) *Journ. Pharm.* T. 20, pag. 240, 1851.

2) *ibid.* T. 25, p. 359, 1853.

3) *Vierteljahrsschr. f. pr. Phar.* Bd. 1, p. 275; Bd. 2, p. 372, 1853.

4) *ibid.* p. 373.

Tableau I.

Température.	Tension de vapeur d'eau.	*a* Colloïde congelé. Nombre de molécules H_2O.	*b.* Colloïde non-congelé. Nombre de molécules H_2O.
± 15°	Rapidement exprimé à l'air entre du papier à filtrer	7,4	> 7
± 15°	9,374 mm = 84 % [1])	± 7 – 6,1 (au bout de 2 semaines)	± 7—6,4 (au bout de 2 semaines)
± 15°	± 70 % [2])	4,8—4,2 (au bout de 3 mois)	4,5 – 4,2 (au bout de 3 mois).
± 15°	0,0 mm. [3])	2,0—1,5 (au bout de 2 mois)	2,0 – 1,46 (au bout de 2 mois)
± 100°	à l'air du laboratoire.	0,97—0,9	— 0,96
± 100°	0,0 mm.	0,87	1,37 – 0,96 (au bout de 24 heures)
± 150°	0,0 mm.	0,54—0,48	0,57

Afin de rendre ce tableau mieux compréhensible, nous ferons remarquer qu'il n'y a pas moyen dans ces circonstances de maintenir l'oxyde ferrique colloïde dans un état d'équilibre stable. Il n'est déjà pas homogène dès le début [4]); il se modifie constamment, et perd de l'eau, malgré que l'on prolonge l'expérience pendant des années. Si l'on trouve donc dans le précédent tableau deux nombres, comme

[1]) Cela signifie: 84 % de la tension de vapeur d'eau saturée à 15°. Obtenu en laissant séjourner la substance sur de l'acide sulfurique de la composition $H_2SO_4 . 17\,H_2O$.

[2]) Obtenu en laissant séjourner la substance dans l'air ordinaire de mon laboratoire privé.

[3]) Obtenu en laissant séjourner la substance sur de l'acide sulfurique concentré.

[4]) Brescius, *Journ. f. pr. Chemie.* [2] Bd. 3, p. 272.

par exemple 2—1,5 (2 mois) à 15°, cela veut dire que si la teneur en eau était diminuée jusque 2,0 au bout de quelques jours, elle descendit encore avec une vitesse décroissante jusqu'à atteindre 1,5 au bout de deux mois, sans qu'un équilibre complètement stable fût encore atteint. A de plus hautes températures, à 100°, 150° etc. la même chose se présente, seulement il s'agit alors d'heures et de jours au lieu de jours et de mois.

Ces nombres signifient que le colloïde n'a pas subi par le froid et la congélation de l'eau y contenue de modification quelque peu importante, et qu'il ne s'est nullement transformé en hydrate. Il se comporte comme le colloïde non-congelé, pour les propriétés duquel je renvoie à des communications antérieures [1]).

Je dois admettre que Wittstein, Le Roy et Limberger se sont laissés induire en erreur par une illusion d'optique. La formule $F_2\,O_3\,.\,3\,H_2\,O$, déduite par Wittstein de son analyse (il fit dessécher la substance pendant une demi-heure seulement à 100°) est sans valeur.

II. Le chlorure ferrique tiré du nitroprussiate de sodium.

Si l'on traite, en chauffant prudemment, des cristaux de nitroprussiate de sodium par la potasse concentrée (de 50 %), ils se dissolvent avec une coloration jaunâtre de la liqueur. Chauffée davantage, la solution se décolore peu à peu. On peut la diluer avec de l'eau et la chauffer, sans qu'il se forme aucun dépôt. Au contraire une solution dans la potasse diluée (de quelques % seulement) dépose de l'oxyde amorphe, et aussi de petites lamelles brillantes, qui peuvent donner l'impression de paillettes cristallines. Une solution dans 30 % de potasse se trouble soudainement par la chaleur, et ce sont

---

[1]) *Rec. trav. chim.*. T. 7, pp. 106, 114. v. Bemmelen, Sur le colloïde de l'oxyde ferrique.

ces lamelles brillantes qui se déposent de préférence. Au microscope on ne distingue que des particules amorphes Une solution de potasse à 20—30 %, si on ne la chauffe pas au-delà de 70°—80° et d'une manière tout-à-fait continue, donne un oxyde plus dense (plus pesant) sans lamelles, qui examiné au microscope, se montre constitué par des granules plus transparents.

On voit donc se confirmer encore ici que, suivant la concentration des solutions, la température et la durée de la caléfaction, le dépôt se fait avec une rapidité plus ou moins grande, et que l'oxyde contenant de l'eau se dépose en une modification plus ou moins dense. Il n'y eut cependant pas moyen d'obtenir l'hydrate à l'état cristallisé. [1])

Si l'on concentre la solution alcaline et qu'on la chauffe par conséquent davantage, il prend naissance du ferrite de potassium cristallisé (voir plus bas).

III. L'oxyde ferrique tiré des sels de Roussin [2]) (Nitrosoferrosulfures de potassium et d'ammonium).

Cet oxyde fut préparé aux dépens des sels d'ammonium et de potassium.

Le sel de potassium (d'après M. Pawel) ne donne avec la potasse soit diluée soit concentrée que de l'oxyde ferrique

---

[1]) MM. Weith, *Ann. der Chem.* Bd. 147, p. 312 et Städeler, *ibid.* Bd. 151, p. 1, qui ont observé la formation d'oxyde ferrique aux dépens de nitroprussiate de sodium, ne font aucune mention de la circonstance que cet oxyde ait été cristallisé. M. Pawel, *Ber. d. d. chem. Ges.* 1882, p. 2600, parle au contraire „d'oxyde ferrique, qui par une longue digestion passe à l'état d'oxyde rouge cristallisé" (p. 2614).

[2]) On nous permettra de donner quelques indications supplémentaires sur cette préparation, qui peut facilement ne pas réussir, ou donner un faible rendement. La recette primitive de Roussin (1858) est trop vague, et il en est de même de celles de Porczinsky (1863), Rosenberg (1879) et Demel (1879). Il s'est glissé une erreur dans la recette de M. Pawel (*Ber. d. d. Chem. Ges.* 1879, pp. 1407, 1949) pour le sel de potassium. La

amorphe humide. Le sel d'ammonium fut dissous dans la potasse de concentration différente, de 50%, 40%, 30%, 20%, 10%, 5% et 1%, et chauffé longtemps à 90°—100°. Dans la solution de potasse à 50% il n'y eut la plupart du temps pas de dépôt d'oxyde, et la solution prit une teinte brun rougeâtre. Une solution dans la soude concentrée donna après dilution et caléfaction prolongée un dépôt d'oxyde ferrique, qui montra de nouveau les lamelles brillantes, cristallines en apparence, mais amorphes quand on les examine au microscope. Quant aux autres solutions, si elles sont plus concentrées, il s'y forme une plus grande quantité de lamelles, qui se dépo-

---

derrière récette donnée par M. Pawel peut servir (*Ber.* 1882, p. 2612). Nous avons trouvé cependant que la préparation du sel d'ammonium donne le meilleur rendement quand on s'y prend comme suit:

1. Nous avons dissous 40 gr. $NaNO_2$ (de 95%) dans 200 cm.³ d'eau. — 2. 40 gr. d'ammoniaque à 22% furent saturés à moitié avec de l'H_2S, et dilués avec 160 cm.³ d'eau. — 3. 105 gr. $FeSO_4.7H_2O$ furent dissous dans 800 cm.³ d'eau. Nous avons mélangé 1 et 2, chauffé jusqu'à l'ébullition, et versé dans le mélange 3 en filet. La liqueur fut alors rapidement chauffée à feu nu, de manière qu'additionnée d'un peu d'ammoniaque elle fût en vive ébullition pendant environ un quart d'heure. Nous avons filtré aussi rapidement que possible la liqueur chaude; car sans cela il se déposait déjà des cristaux. Il cristallisa par le refroidissement 30 grm. de sel d'ammonium, et les eaux-mères ne présentèrent qu'une faible coloration jaune. Les cristaux furent dissous dans l'eau de manière à donner une solution de concentration moyenne; puis la liqueur fut filtrée et additionnée d'un peu d'ammoniaque. La cristallisation lente donna dans ces conditions des cristaux bien formés.

Quand au contraire, suivant le précepte de M. Pawel, nous avons pris 20 gr. $NaNO_2$, et que la liqueur ne fut pas chauffée à feu nu, mais au bain-marie, il se déposa une masse considérable de substance, et il ne cristallisa que 3 gr. de sel après filtration. Quand ce dépôt fut chauffé quelque temps avec les eaux-mères et 20 gr. nouveaux de $NaNO_2$, le tout additionné d'un peu d'ammoniaque, il disparut en grande partie, et nous avons pu recueillir encore 10 gr de sel, les eaux-mères n'étant que très-faiblement colorées. C'est sur le résultat de ces expériences qu'est fondée la recette précédente. La quantité de nitrite à employer est plus grande que ne le recommande M. Pawel pour le sel de potassium.

sent davantage le long des parois du verre; si au contraire les solutions sont plus diluées, l'oxyde est plus dense et plus granuleux. La solution de polasse à 1 % donne l'oxyde le plus granuleux et le plus vivement coloré (en rouge brique). On l'obtient encore et même mieux quand on laisse tomber goutte à goutte la solution alcaline dans l'eau bouillante, ou la solution diluée de potasse dans la solution bouillante du sel. Mais cet oxyde n'était pas cristallin; il était simplement finement granuleux. La poudre, lavée et débarrassée par lévigation des parties les moins denses, et alors de couleur rouge brunâtre, fut soumise à l'analyse.

Cette poudre avait enlevé à la solution de potasse de faibles quantités d'acide silicique, de chaux et de potasse, qui ne purent être éloignées même par un lavage prolongé. Elle renfermait, séchée sur l'acide sulfurique et rapportée à le substance pure:

Tableau II.

	Du sel ammoniacal.	Du sol de potassium.
Chassé à 100% dans un courant d'air sec	0,26 mol. H_2O	0,2 mol. H_2O
Chassé à la température du rouge...	0,57 mol. H_2O	0,56 mol. H_2O
Total.........	0,83 mol. H_2O	0,76 mol. H_2O
Potasse.......	0,03 mol. H_2O	non-déterminé.

Il s'était donc formé un oxyde ferrique amorphe, qui ne renfermait pas encore 1 mol. H_2O. Cet oxyde n'était presque pas hygroscopique, et correspond donc à l'oxyde ferrique gélatineux ordinaire, quand on l'a traité pendant longtemps par l'eau bouillante [1]).

[1]) Davies a trouvé de cette manière, au bout de 112 heures, une teneur de 5,77% H_2O = environ $^1/_2$ mol., et au bout de 1000 heures à 50°–60° une teneur de 4,1% H_2O. *Chem. Soc.* Vol. 4, p. 69, 1866.

La couleur était devenue également rouge brique; le poids spécifique était monté jusque 4,545.

Nous n'avons donc pu réussir à séparer des sels de Roussin un hydrate cristallin, et il demeure probable que cet auteur s'est trompé. Il ne donne pas les résultats numériques de ses analyses. Une solution de chlorure ferrique chaude et acide, que l'on additionne d'ammoniaque, peut aussi déposer un oxyde hydraté qui est brillant et cristallin en apparence. Au microscope ce sont des lamelles polygonales à bords aigus, souvent à angles rentrants. Cette forme de dépôt fut également observée par M. Schreinemakers, quand il détermina à plusieurs reprises la quantité d'oxyde ferrique dans une solution des cristaux de $Fe_2Cl_6 . 2 HCl. 4 H_2O$. Mais les circonstances dans lesquelles ce dépôt se produit restèrent inconnues, car souvent ce ne fut que le colloïde ordinaire qui prit naissance.

IV. Le ferrite de potassium et l'oxyde ferrique formé à ses dépens.

Comme nous l'avons fait observer plus haut, M. G. Rousseau a prétendu avoir préparé à de très-hautes températures (800°—1000°) de l'hydrate d'oxyde de fer cristallin et de la formule de la Goethite. Dans cet hydrate, une très-petite quantité d'eau seulement était isomorphiquement remplacée par de la potasse. L'auteur traita par les alcalis caustiques, ou par un carbonate et chlorure alcalin, un oxyde ferrique amorphe renfermant environ 2 mol. H_2O. Comme l'oxyde ferrique colloïde a déjà perdu la totalité de son eau à 500°, cette assertion est très-suprenante, d'autant plus que dans ces circonstances il doit se produire un composé alcalin: du ferrite de sodium ou de potassium. Nous avons observé ce qui suit.

Ferrite de potassium: Quand on chauffe avec de la potasse concentrée de l'oxyde ferrique amorphe hydraté ou anhydre, l'oxyde ferrique disparaît peu à peu, et il prend naissance des cristaux, ayant la forme de plaques rectangulaires, de couleur vert pâle.

Ces cristaux atteignent sur les arêtes une longueur de 40

microns. Si l'on continue de chauffer, et que l'on concentre la solution de potasse de manière qu'elle se solidifie par le refroidissement en une masse solide (et non plus visqueuse), les plaques rectangulaires disparaissent peu à peu et sont remplacées par des cristaux octaédriques, également de couleur vert pâle.

Si l'on fait fondre ensemble de l'oxyde ferrique avec K_2CO_3 et KCl, les cristaux octaédriques prennent immédiatement naissance, comme il résulte de ce qui suit. Un excès des deux sels fut calciné avec de l'oxyde ferrique au creuset de platine dans un petit four de Hempel. Le chlorure de potassium se vaporisa lentement. Au bout d'une demi-heure le Fe_2O_3 était encore en grande partie amorphe. Une demi-heure plus tard des sphérules transparentes vert-pâle étaient déjà visibles; encore une demi-heure après ces sphérules avaient augmenté de volume, et étaient devenues cristallines; au bout d'une nouvelle demi-heure enfin il avait pris naissance des cristaux octaédriques bien nets de 3 à 10 microns de diamètre. Une longue caléfaction à la même température pouvait donner des cristaux encore plus volumineux (mesurant 30 μ sur les arêtes). On peut employer de l'oxyde ferrique retenant en combinaison peu ou beaucoup d'eau, ou de l'oxyde anhydre, ou de l'oxyde soumis à une calcination si intense qu'il n'absorbe plus d'eau et est devenu noir et insoluble dans les acides. Tout cela est indifférent; toujours on obtient les mêmes cristaux octaédriques. Ces cristaux prennent également naissance quand on déshydrate complètement K_2CO_3, KCl et Fe_2O_3 à une température où KCl se vaporise. Il faut donc qu'ils soient anhydres et représentent un ferrite de potassium, ce qu'en effet l'analyse a montré (voir p. 426).

Si l'on débarrasse les cristaux de la masse véhiculaire en les traitant par l'eau, ou s'ils attirent l'humidité de l'air, ils prennent peu à peu une coloration brun rouge et perdent leur transparence dans la même raison. Bientôt leur surface

devient trouble. Ces modifications s'opèrent plus rapidement dans les plaques que dans les octaèdres.

Monsieur le Dr. J. L. C. Schroeder van der Kolk a eu la bonté d'examiner optiquement les cristaux.

La masse de fusion fraîchement préparée fut à cet effet finement pulvérisée dans ce qu'on nomme le baume au xylol, afin d'éviter toute action de l'humidité. Il y eut moyen de cette manière d'obtenir et d'observer les cristaux à l'état de complète transparence.

Les plaques sont assez purement quadratiques, nettement biréfringentes, probablement rhombiques ($\infty P, o P$). Elles ne sont pas tétragonales, car observées entre nicols croisés, elles ne sont pas obscures; et elles ne sont pas davantage hexagonales, car on n'observe pas une seule délimitation à six pans. Le plus probable, c'est qu'elles sont rhombiques (∞P, $o P$ ou $\infty \breve{P} \infty, \infty \bar{P} \infty, o P$, où ∞P doit être à peu près rectangulaire). Quelques-unes éteignent dans le sens de la diagonale, d'autres parallèment aux arêtes latérales.

La forme quadratique des plaques fait que les cristaux doivent être le plus probablemeut rapportés au système rhombique. Les propriétés optiques considérées isolément pourraient faire songer aussi au système monoclinique. Quelques lamelles présentent l'extinction oblique (dispersion des axes).

Les octaèdres ne montrent pas (ou presque pas) de biréfringence. Ils sont donc très-probablement réguliers [1]).

La forme octaédrique concorde avec celle du ferrite de magnésium naturel [2]) $Fe_2O_3\ MgO$, et de celui préparé par Deville (en même temps que de la périclase) aux dépens de Fe_2O_3 et

[1]) Comme l'épaisseur des octaèdres est beaucoup plus considérable que celle des lamelles, et que cependant la biréfringence n'est pas ou peu sensible, peut être y a-t-il ici dimorphisme. Si l'on pouvait démontrer l'isotropie des pyramides, la chose ne serait plus douteuse.

[2]) Décrit par Rammelsberg (1858).

$Mg\,O$ en les chauffant au rouge dans un courant de $H\,Cl$ [1]).

Quant à la forme cristalline de la combinaison $Fe_2\,O_3 . Ca\,O$, obtenue par Percy aux dépens de fer ou d'hématite et de chaux, à la température du blanc, on trouve simplement rapporté [2]) que les cr.staux étaient „acicular" („1—2 inch in length"). Ils renfermaient encore 1,35% $Si\,O_2$ et 0,72% $Fe\,O$.

Furent soumis à l'analyse:

A. Les octaèdres obtenus à la température du rouge. Ils furent rapidement lavés jusqu'à disparition de la réaction du chlore, puis séchés successivement sur de la porcelaine poreuse pendant peu de temps et sur de l'acide sulfurique à ± 18°. Ils étaient peu hygroscopiques. La caléfaction à 100°—150° eut lieu dans un courant d'air privé d'eau et d'acide carbonique (de même que dans toutes les analyses suivantes).

B. Les mêmes octaèdres, non-débarrassés sur de la porcelaine poreuse de l'eau adhérente, mais exposés un ou deux jours à l'air; ils étaient très-hygroscopiques.

C. Les mêmes, mis en digestion avec de l'eau chaude jusqu'à disparition sensiblement complète de la réaction alcaline. Les cristaux furent séchés au-dessus de l'acide sulfurique et exposés de nouveau à l'air.

D. Un mélange d'octaèdres et de lamelles, préparés avec une solution de potasse caustique dans le creuset de platine, et lavés à l'eau chaude.

E. Les lamelles préparées à l'aide d'une solution de potasse caustique dans le creuset de platine, puis lavées à l'eau chaude.

F. Les lamelles préparées de la même manière, lavées très-longtemps jusqu'à disparition complète de la réaction alcaline.

Dans les cas D, E et F l'oxyde ferrique amorphe, encore présent en certaine quantité, fut autant que possible éloigné par lévigation.

Les résultats des analyses sont calculés en molécules en non en centièmes, et donnent donc directement la composition. L'acide silicique a été retranché puisque probablement il ne représente pas une partie constituante essentielle des combinaisons, mais se rencontre sous forme de „solution solide" dans la substance. La quantité de cet acide était de 1% -2,5%. Les traces de chaux et de magnésie se trouvent sans doute isomorphiquement cristallisées avec le ferrite de potassium sous forme de ferrites de calcium et de magnésium.

---

[1]) Préparé par Deville en 1861 (octaèdres réguliers).

[2]) Percy, *Philos. Magazine.* 4th series. vol. 45, p. 455.

Comme les quantités centésimales n'ont pas été indiquées, le contrôle ordinaire de l'exactitude de l'analyse fait défaut. Afin de conserver ce contrôle, la *somme* des constituants qui ont été déterminés a été indiquée en centièmes.

Pour que l'on puisse juger de la précision obtenue dans ces analyses comme dans toutes les analyses suivantes, nous ajouterons que les quantités analysées étaient comprises entre 1200 et 600 mgrm. Une différence de ± 1 mgr. donnée par l'analyse constituera donc une différence, dans le calcul de la formule moléculaire,

pour l'eau (dans le cas de $Fe_2\,O_3\,H_2O$), de 0,008—0,016 mol. H_2O.
pour la potasse (dans le cas de $Fe_2\,O_3\,K_2O$), de 0,002—0,004 mol. K_2O.
pour la soude (dans le cas de $Fe_2\,O_3\,Na_2O$), de 0,003—0,006 mol. Na_2O.

Une erreur de ± 1 mgr. ne constitue donc, dans la composition moléculaire, qu'une simple différence de un à deux centièmes de molécule d'eau, et moins encore dans le cas de l'alcali.

Tableau III.

La substance renferme pour 1 mol. Fe_2O_3:

	séchée à l'air mol. H_nO	dans une enceinte sèche mol. H_2O	à 100° mol. H_2O	de 140 à 150° mol. H_2O	mol. K_2O	mol. CaO	Somme des constituants déterminés par l'analyse.
A	—	0,59	0,59	0,59	0,83	0,01	100,1 %
B	devient très humide	± 2,5	—	—	0,7	des traces	99,6 %
C	1,84	1,3	1,04	—	0,085	0,015	100,7 %
D	3,1	2,3—1,0	0,7	—	0,04	des traces	99,8 %
E	2,8	1,1	0,7	—	0,06	0,015	100,7 %
F	2,9	1,03	0,7	—	0,01	0,02	101,1 %

On voit par A que la combinaison potassique $Fe_2\,O_3\,K_2O$, rapidement lavée et séchée, n'a été que pour la plus faible part décomposée par l'eau; 0,8 mol. K_2O se trouvaient encore en majeure partie en combinaison avec l'oxyde ferrique; ou pour mieux dire: la masse de $Fe_2\,O_3\,K_2O$ était demeurée aux $^8/_{10}$ inaltérée. C'est pourquoi la substance était encore peu hygroscopique, la quantité d'eau absorbée faible et fortement retenue.

Au contraire: si la substance humide reste abandonnée quelque temps à elle-même (B), le ferrite se décompose peu à peu. La potasse devient libre, enlève beaucoup d'humidité à l'air, et en retient encore beaucoup (2,5 mol.) dans une atmosphère sèche.

Salm-Horstmar a analysé en 1852 [1]) des ferrites de potassium et de sodium obtenus par une courte action de la température du rouge sur un mélange de Fe_2O_3 et de carbonate alcalin, suivie aussi rapidement que possible d'un lavage à l'eau. Ce ferrite n'a donc pas encore pu être cristallin. Il trouva.

dans le sel de potassium . . . . . . 0,3 mol. K_2O
„ „ „ „ sodium [2]) . . . . . . 0,6 mol. Na_2O.

Schaffgotsch a déjà déterminé en 1838 que le carbonate de sodium perd en présence de Fe_2O_3, au rouge, une molécule CO_2 [3]). Les formules du ferrite de potassium ou de sodium cristallins sont donc sans aucun doute respectivement $Fe_2O_3K_2O$ et $Fe_2O_3Na_2O$ [4]).

---

[1]) *Journ. f. prakt. Chem.*, Bd. 55. p. 346.
[2]) Je calcule d'après ses chiffres 1,0 mol. Na_2O.
[3]) *Poggendorff's Annalen*. Bd. 43, p. 117.
Ses chiffres, réduits en mgm-mol., sont les suivantes:

	mol. Fe_2O_3.	mol. CO_2 chassées.
I.	2,6	2,9
II.	3,14	3,34
III.	2,15	2,18.

[4]) Löwig a décrit une préparation de $NaOH$ aux dépens de carbonate de sodium et d'oxyde ferrique. L'acide carbonique est chassé, et le ferrite de sodium décomposé par l'eau Il est curieux que M. Mendelejeff (dans son Lehrbuch der anorg. Chemie nouvellement paru, p. 1017) voit dans ce phénomène une action de contact, ou une réaction de la nature suivante: une petite quantité de soude en présence de Fe_2O_3 donne $Fe_2O_3CO_2$, qui se décompose en Fe_2O_3 et CO_2, les produits entrant de nouveau en réaction, etc.

V. Le ferrite de sodium et l'oxyde ferrique hydraté qu'on en retire.

Ferrite de sodium. La formation de ce composé fut étudiée en chauffant l'oxyde ferrique:

a) avec la soude concentrée — au creuset d'argent;

b) avec la soude fondue, au rouge naissant (creuset d'argent);

c) avec le carbonate et le chlorure de sodium fondus dans le four de Hempel — au creuset de platine. Les expériences ont été répétées de différentes manières.

a) la solution de soude renfermait primitivement 5 – 4 mol. H_2O pour 1 mol. $Na\,OH$.

La première action se trahit par ce que peu à peu l'oxyde ferrique jaunit (jaune d'or à la lumière incidente, jaune verdâtre à la lumière transmise). Bientôt prennent naissance des cristaux verdâtres, des prismes ou des bâtonnets [1]), le plus souvent croisés, de 10 – 16 microns de longueur, qui peuvent croître encore jusque 30—50 microns. L'oxyde amorphe disparaît peu à peu complètement. Les cristaux ont été analysés (Anal. G. p. 431). Si l'on continue à chauffer, l'eau est chassée, et la température s'élève. Du moment que le liquide cesse de bouillonner sous l'effet de l'ébullition de l'eau, et que la température s'élève au rouge sombre, les cristaux sont attaqués, s'arrondissent et se divisent. Il se forme peu à peu des lamelles triangulaires et hexagonales, qui à la lumière transmise, suivant leur épaisseur, ont une coloration jaune verdâtre, jaune ou rouge. Outre ces lamelles, ou à la place de celle-ci, on voit prendre naissance de plus petits cristaux de forme rhomboédrique [2]), de 4 à 5

---

[1]) Ces prismes sont probablement tétragonaux; les croix ne montrent souvent pas la moindre différence. Un seul axe. Optiquement positifs. (D'après M. S. van der Kolk).

[2]) Deux angles opposés sont ordinairement tronqués. Les cristaux sont pléochroïques; ils n'appartiennent ni au système monoclinique ni au système triclinique, car ils présentent presque l'extinction droite; ils ne

microns de longueur. Les deux formes continuent à croître. Les plaques hexagonales montrent *O P* avec ∞ *P* ou *P*. Elles sont optiquement négatives. Quelques-unes seulement ont la forme de bâtonnets.

b). Si maintenant on chauffe directement Fe_2O_3 avec de la potasse solide (à peu près $(NaOH)_2H_2O$), et que l'on chasse rapidement la demi-molécule d'eau, ce ne sont pas les prismes croisés qui prennent naissance, mais immédiatement les plaques hexagonales et les cristaux rhomboédriques. Si l'on ne chauffe pas bien fort le creuset à la flamme du gaz, il se passe bien deux heures avant que les cristaux n'apparaissent. Mais si l'on chauffe aussitôt au rouge sombre, les premières plaques hexagonales de ± 10 microns (quand les rhomboèdres font défaut) prennent naissance au bout d'une demi-heure environ, et la masse amorphe d'oxyde ferrique passe rapidement à l'état de plaques hexagonales. Les cristaux augmentent de longueur jusque 25 et 40 microns, et deviennent sensiblement plus gros. Nous ne sommes pas encore en mesure de dire exactement dans quelles circonstances seuls des cristaux soit hexagonaux soit rhomboédriques prennent naissance. Souvent nous n'avons obtenu que des cristaux rhomboédriques (ou du moins en très-grande majorité), quelquefois les deux formes apparurent concurremment. Il nous est arrivé aussi de voir apparaître d'abord les plaques et plus tard, en chauffant plus fort, les cristaux rhomboédriques. Quand nous parlerons des cristaux de MM. Brunck et Graebe (voir sous le § VII), nous reviendrons sur les plaques hexagonales. (L'analyse des cristaux rhomboédriques se trouve, dans le tableau suivant, p. 431, donnée en H, celle des cristaux hexagonaux en J).

c.) Nous avons pris un excès de Na_2CO_3 et de $NaCl$ relа-

---

sont probablement pas rhombiques, car beaucoup d'entre eux montrent le minimum d'absorption suivant le plus grand axe. Le plus probable, c'est qu'ils sont hexagonaux (d'après M. S. v. d. Kolk).

tivement à Fe_2O_3. Le $NaCl$ accéléra la liquéfaction du mélange. L'oxyde ferrique perd son eau et se change en ferrite de sodium amorphe, jaune ou jaune verdâtre. Bientôt prennent naissance de fines aiguilles [1]) de 2 microns d'épaisseur et 12—15 microns de longueur, qui peuvent s'accroître jusqu'à atteindre 200—300 microns. De temps en temps on observe aussi des plaques hexagonales. Si l'on chauffe plus fort au four de Hempel, il prend naissance de petits cristaux verdâtres, sphériques, doués de pléochroïsme et fortement biréfringents, de 2—25 microns de diamètre. Si l'on chauffe au rouge vif dès le début, il apparaît d'abord il est vrai de petites aiguilles, mais au bout d'une demi-heure ce sont les petits cristaux sphériques qui dominent. (Voir l'analyse K, p. 431). Ce qui de plus ne fait jamais défaut, ce sont quelques aiguilles jaune verdâtre de dimensions plus considérables. Quand la chaleur la plus intense fut appliquée, au four de Hempel, il nous sembla que les cristaux sphériques et aciculaires subissaient un commencement de fusion. Il se forma en même temps, et en quantité de plus en plus grande, des corps noirs, amorphes en apparence. Dans certaine expérience où l'accès d'oxygène avait été insuffisant, la masse noire se trouva être un sesquioxyde magnétique de fer libre de soude (voir plus bas l'analyse L), encore mélangé d'un peu de ferrite de sodium. Formée en présence d'une quantité suffisante d'oxygène, la poudre noire ne se montra pas magnétique. Le ferrite de sodium se décompose-t-il à haute température en Fe_2O_3 et Na_2O? C'est ce qui nous reste encore à examiner.

L'analyse des cristaux donna les résultats suivants:

---

[1]) Les aiguilles sont difficiles à déterminer. Elle présentent l'extinction droite, et peuvent donc être rhombiques ou hexagonales (S. v. d. Kolk).

Tableau IV.

Dessication à 15° dans le vide sec.
Résultats rapportés à 1 mol. Fe_2O_3.

	Mol. Soude.	Mol. H_2O chassées au-delà de 100° [1]).	Mol. H_2O chassées à 100° [1]).	Somme des constituants déterminés.	Observations.
G[1] Prismes croisés de ± 15 microns.	0,65 Na_2O	0,60 H_2O	0,34 H_2O	100,2%	Etaient encore passablement humides quand ils furent mis sur de l'acide sulfurique
G[2] Prismes croisés de 30—40 microns.	0,88 Na_2O	0,2 H_2O	0,08 H_2O	99,5%	Lavés et exprimés aussi rapidement que possible.
H Cristaux rhomboédriques.	0,65 Na_2O	0,33 H_2O	0,41 H_2O	100,0%	—
J Plaques hexagonales de ± 40 microns.	0,92 Na_2O	0,107 H_2O	0,0 H_2O	100,5%	Peu hygroscopiques.
K Cristaux sphériques.	0,95 Na_2O	0,02 H_2O	0,06 H_2O	99,8%	id
L Substance noire magnétique.	1 mol. Fe_3O_4 sur 0,31 mol. $Fe_2O_3.Na_2O$			100,2%	id.

Ces analyses démontrent que les diverses formes cristallines: prismes, plaques hexagonales, cristaux rhomboédriques et sphériques, aiguilles, appartiennent toutes à la même combinaison: le $Fe_2O_3.Na_2O$ anhydre. Ils se décomposent sous l'influence de l'eau, mais plus lentement que le ferrite de potassium. Les prismes de G[1] et les cristaux rhomboédriques de H étaient déjà décomposés au tiers quand ils furent placés sur de l'acide sulfurique. L'oxyde ferrique de cette portion décomposée retenait dans l'analyse G[1], à 15° dans le vide,

[1]) La somme des mol. H_2O dans la troisième et la quatrième colonne représententent donc la teneur entière en eau, à 15°, dans une enceinte sèche.

2⅔ mol. H_2O (sur 1 mol. Fe_2O_3), et dans l'analyse H environ 2 mol. A 100°, G[1] en retenait (sur 1 mol. Fe_2O_3) encore 1¾ mol. et H près d'une mol. Ceci démontre que dans les expériences G[1] et H de l'oxyde ferrique hydraté amorphe avait pris naissance, et que de plus en G[1] les cristaux avaient subi par dessication trop lente sur de l'acide sulfurique une décomposition encore plus avancée. Les 0,94 mol. H_2O doivent donc être mises aussi partiellement sur le compte du Na_2O devenu libre, mais non éloigné. Les prismes G[2] de plus grande dimension, bien plus rapidement lavés et exprimés et les plaques hexagonales I n'étaient décomposés qu'au $\pm \, ^1/_{10}$, et ce dixième ne renfermait guère plus d'une molécule H_2O. Les cristaux sphériques K′ n'avaient presque pas encore été attaqués par l'eau. Ils avaient pris naissance à une température plus élevée.

Les observations montrent que la température influe considérablement sur la diversité des formes cristallines. Les prismes se forment aux températures les plus basses dont il ait été fait usage; les cristaux sphériques au contraire aux températures les plus élevées. Quant aux autres formes, la succession en est incertaine, et les résultats des expériences diffèrent. Ce fait peut être attribué aux différences de température en des points différents du creuset. Il n'y a pas de doute que les formes puissent passer les unes aux autres. Il est probable que la forme en plaques hexagonales est la plus stable vers 400°, car MM. Brunck et Graebe ont trouvé dans leur marmite à bain de soude, après qu'elle eût fonctionné pendant des mois, des quantités considérables de ces seuls cristaux [1]).

---

[1]) Nous avons souvent repris l'expérience afin d'obtenir des *plaques hexagonales:* souvent il est vrai nous n'avons recueilli que des plaques rhomboédriques. La quantité mise en expérience ne doit pas être trop grande. Le "fer carbonaté" des pharmaciens nous donna les meilleurs résultats. Le sulfate ferrique est également bon à employer, à condition de l'introduire dans la masse fondue après que celle-ci s'est légèrement refroidie. Sinon la réaction chimique entre le sulfate et la soude caustique provoque une

Il est d'ailleurs remarquable que souvent nous avons pu observer, en chauffant plus fort, des squelettes de cristaux. Il reste encore, chez les ferrites de sodium et de potassium eux-aussi, bien des points à étudier dans cet ordre de choses. Il n'est pas improbable que la plupart des formes cristallines observées appartiennent au système hexagonal.

Les cristaux hexagonaux (de deux préparations différentes) de ferrite de sodium, dont 5 % seulement, d'après l'analyse, avaient été décomposés par l'eau, présentaient, desséchés sur de l'acide sulfurique, et à 19°, un poids spécifique de

I. 4,05.
II. 4,09.

(La détermination se fit au pycnomètre dans du bromure d'éthylène). Pour déterminer le poids spécifique de l'hydrate, la substance de l'échantillon II fut décomposée par l'eau froide. Après une digestion de 12 jours, la composition était devenue $Fe_2O_3 . 0{,}95\, H_2O . 0{,}05\, Na_2O$. Le poids spécifique (dans l'eau) de ces cristaux (desséches sur l'acide sulfurique) était

à 14° . . . . . . 3,72.

Le poids spécifique des cristaux de MM. Brunck et Graebe était, d'après nos déterminations (desséchés sur l'acide sulfurique),

à 19° 3,74,

tandis que les auteurs donnent 2,91.

élévation de température trop considérable. Il semble aussi que l'emploi d'oxyde de fer très-finement divisé et d'une température ne dépassant pas beaucoup 400° favorise la production des plaques hexagonales. Il est à recommander de mettre en œuvre 3 grm. $Fe_2\, O_3$ sur 25 grm. de soude caustique.

Du ferrite de sodium de la forme cristalline de l'hématite fut déjà obtenu par M. Hauer en 1854, en chauffant $Fe_2\, O_3$ avec du borate de soude. Mais il l'a pris pour de l'oxyde de fer (*Wien.Acad.*Bd. 13,p.456). M. Daubrée, a également obtenu de l'hématite aux dépens de $Fe_2\, Cl_6$ et de chaux mais c'était probablement aussi du ferrite de calcium Nous nous sommes assurés que des plaques hexagonales rouges prennent naissance d'après la méthode de Hauer.

Les cristaux descendaient au fond dans l'iodure de méthyle de 3,32 de densité à 22°.

Si la métamorphose des cristaux de ferrite de sodium en hydrate avait lieu sans changement de volume, le poids spécifique de cet hydrate serait de 3,27; il y a donc contraction.

Il s'agissait de savoir si les cristaux hexagonaux de ferrite de sodium, après être passés à l'état d'hydrate sous l'action de l'eau, enlèvent de nouveau de la soude à une solution concentrée de soude caustique, c'est-à-dire si le processus est réversible.

A cet effet, 5 gr. des cristaux de MM. Brunck et Graebe furent secoués deux jours durant avec 21,336 gr. de solution, renfermant par gramme 450,7 mgr *NaOH*. Après l'expérience, la teneur en *NaOH* fut trouvée égale à 440,7 mgr. Si l'on admet que l'eau des cristaux est passée dans la solution et a été remplacée par Na_2O, la teneur en Na_2O devrait être de 396 mgr. Si, au contraire, la solution de soude avait attiré l'eau sans la remplacer, on trouverait 438 mgr., et si enfin la petite quantité de soude des cristaux était passée elle-même en solution on trouverait 441 mgr., c'est-à-dire précisément ce que l'expérience a donné. Il est donc probable que la forte solution de soude a enlevé, à la température ordinaire, de l'eau aux cristaux sans la remplacer par Na_2O.

Une fois que les cristaux ont, par une courte application du rouge, perdu de l'eau, ils ne la reprennent plus qu'en petite quantité. Mis en digestion avec de l'eau, ils se montrèrent en retenir

à 15° à l'air	0,5	mol. H_2O,
à 15° dans le vide sec	0,25	„ „
à 100°	0,2	„ „

On savait déjà depuis longtemps qu'un oxyde ferrique devenu, par calcination, insoluble dans les acides, redevient facilement soluble quand on le chauffe avec de la potasse ou de la soude concentrée [1]). Ce fait s'explique à présent sans

[1]) Classen, *Zeitschr f. anal. Chemie*, Bd. 17, p. 182.

peine. La couleur brun foncé ou presque noire de l'oxyde ferrique fortement calciné devient jaune par ce traitement, et il se forme du ferrite, qui se décompose déjà au contact des acides les plus faibles.

VI. Les cristaux de Rousseau.

Il ne sera plus difficile à présent d'interpréter les résultats de M. Rousseau. Cet auteur est arrivé environ aux mêmes résultats que nous quand il a analysé les cristaux obtenus en chauffant de l'oxyde de fer humide en présence d'alcali caustique ou de carbonate alcalin et de chlorure de potassium, entre 800° et 1100°, lavant ultérieurement à l'eau, et séchant enfin la matière à 100°. Il trouva pour une molécule Fe_2O_3, entre 1,6 et 0,56 mol. H_2O, et entre 0,15—0,06 mol. K_2O ou Na_2O. On rapprochera de ces chiffres les données du tableau III, analyses C, D, E et F (p. 426).

M. Rousseau croit que ses cristaux ont la composition d'un hydrate, dans lequel quelques centièmes pour cent seulement seraient remplacés par leur équivalent d'alcali. „La constitution," dit il, „en est complexe, mais ramenable à des formules simples — comparables à celles des divers hydrates ferriques connus." Il dit avoir obtenu à une occasion, vers 1100°, une substance de composition analogue à celle de la Göthite, $Fe_2O_3H_2O$. Même quand il trouve une composition telle que

$$Fe_2O_3 \,.\, 0{,}07\, Na_2O \,.\, 0{,}93\, H_2O = 14\,(Fe_2O_3)\,.\,13\, H_2O\,.\,Na_2O,$$

il croit que cette dernière formule est la véritable formule moléculaire, et qu'il se trouve en présence d'un hydrate quatorze fois polymérisé, dans lequel $\frac{1}{14}$ se trouverait remplacé par Na_2O. Il admet que l'eau est déja contenue dans les cristaux quand ils prennent naissance dans le creuset. Comment il se pourrait qu'un hydrate, qui plus tard perd déjà vers 100°—150° la plus grande partie de son eau d'hydratation et vers 400° le reste (ce que M. Rousseau a lui-même observé), comment un tel hydrate prendrait naissance vers 800° et au-dessus, voilà un point sur lequel l'auteur garde le

silence. Il est évident que M. Rousseau n'a pas préparé de Göthite, mais du ferrite de potassium ou de sodium qu'il a décomposé au moyen d'eau. Ses cristaux étaient des pseudo-cristaux, enfermant de l'oxyde ferrique amorphe mélangé à de l'eau, et dont la teneur en ce liquide était complètement fortuite [1]). Dans son dernier travail cependant [2]), M. Rousseau rapporte qu'on lui a fait remarquer que l'eau trouvée a pu s'introduire lors du lavage. Mais il croit encore pouvoir s'en tenir à son opinion, et il s'appuie à cet effet sur l'expérience suivante. Aussitôt que la matière fondue du creuset fut refroidie, il la traita par la glycérine cristallisable et plus tard par l'alcool absolu, afin de pouvoir isoler les cristaux purs, en l'absence d'eau ou de vapeur d'eau. Après dessication à 100° (dans un courant d'air sec?), les cristaux furent calcinés et le poids de l'eau perdue fut déterminé. Il obtient

	I. Après traitement par la glycérine etc.	II. Après traitement par l'eau.	Diff.
Avec les cristaux préparés vers 800°	9,68% = 0,96 mol. H_2O	14,5% = 1,6 mol. H_2O	4,8%
Avec les cristaux préparés vers 1100°	5,87% = 0,53 mol. H_2O	8,76% = 0,85 mol. H_2O	2,8%

et il en conclut que réellement à ces hautes températures les cristaux renferment 1,6 et 0,85 mol. H_2O, outre une petite quantité de potasse. L'eau qui fait encore défaut en I aurait été enlevée par la glycérine; car la glycérine bouillante déshydrate en effet peu à peu l'hydroxyde ferrique.

Cette méthode de dissoudre la masse de fusion au moyen de glycérine et d'alcool, sans que les cristaux viennent en

[1]) C'est ce qui est encore vrai sans doute de la „série des manganites hydratés", que M Rousseau aurait préparés aux dépens de K_2MnO_4, p. ex.

$$12\,(MnO_2).\,4\,(H_2O).\,Na_2O.$$

Compt rend., T. 112, p. 525 et T. 113, p. 643.

[2]) *Compt. rend.* 1891, T. 113, p. 643.

contact avec de l'eau, est évidemment insuffisante. Il faut nécessairement que la masse fondue ait renfermé du ferrite de potassium. Celui-ci a pu donner avec la glycérine et l'alcool absolu, en formant de l'eau, un composé potassique. L'eau formée a pu à son tour être fixée par l'oxyde ferrique qui prend naissance. On réfléchira que ⅛ mol. H_2O au moins est énergiquement fixée par l'oxyde ferrique anhydre (lequel se sépare ici à l'état naissant; voir Tabl. I et II, p. 417 et 421). S'il est vrai que l'oxyde ferrique, à l'état de colloïde sec, perd de l'eau par ébullition prolongée avec la glycérine, cela n'exclut pas qu'à la température ordinaire, quand cet oxyde se forme à l'état anhydre aux dépens de ferrite de potassium, il ne puisse absorber de l'eau en présence de glycérine ou d'alcool absolu. A tout cela vient s'ajouter encore le grand pouvoir hygroscopique de ces deux derniers liquides. L'expérience ne peut donc rien prouver en faveur des idées de M. Rousseau.

Le même auteur a encore rapporté [1]) qu'il a obtenu un hydrate d'oxyde de fer cristallin de la formule $Fe_2O_3H_2O$ (il ne donne pas les résultats numériques de son analyse) aux dépens d'oxychlorure ferrique. Les oxychlorures employés étaient le $(Fe_2O_3)_2\ Fe_2\ Cl_6\ 3\ H_2O$ cristallisé et le $(Fe_2O_3)_2Fe_2Cl_6$. Le procédé consistait en une ébullition très-prolongée avec de l'eau (150—200 heures). Les cristaux avaient alors perdu tout leur chlore et cependant ils avaient conservé leur forme. Il ne serait pas sans intérêt d'apprendre si réellement ils étaient demeurés transparents et n'étaient pas devenus peut-être pseudo-cristallins. C'est évidemment une hypothèse trop hardie que d'en déduire, pour cet oxyde ferrique, la formule $(Fe_2O_3H_2O)_3$.

---

[1]) *Compt. rend.* 1891, T. 113, p. 643.

VII. Les cristaux de MM. Brunck et Graebe dans les déchets de soude et dans la carnallite.

Les analyses qu'ont faites M.M. Brunck et Graebe de leurs cristaux, après les avoir lavés à l'eau, conduisent à la formule $Fe_2O_3.H_2O$. Ils trouvèrent 10,1—10,3 % d'eau (le calcul donnant 10, 11 %). Des 90 % de $Fe_2 O_3$, 1,6—1,8 % étaient représentés par $Mn_2 O_3$. La forme cristalline était celle de l'hématite.

M. Brunck a eu l'obligeance de nous envoyer une quantité assez considérable de ces cristaux, et sur notre demande de renseignements plus détaillés, de nous communiquer qu'ils avaient pris naissance dans un bain à soude caustique. La masse fondue remplissait l'intervalle entre deux marmites de fer et avait été maintenue à une température de plus de 400°. Les cristaux ne furent aperçus qu'après que le bain eût été employé durant plusieurs mois, et à l'occasion de sa réparation. On les trouva répandus en grande quantité dans la soude caustique.

M. Schroeder v. d. Kolk a observé sur ces cristaux exactement les mêmes faces que sur les paillettes hexagonales de ferrite de sodium préparées par nous, savoir $0P$ avec ∞P ou P; quelques-uns étaient prismatiques. La formation de $Fe_2O_3 H_2O$ dans les conditions de l'expérience était incompréhensible. Ce n'est que quand nous fûmes parvenus à préparer les paillettes hexagonales de ferrite de sodium, et que nous eûmes étudié l'action de l'eau sur ces cristaux, que l'explication se présenta d'elle même.

M. Trommsdorf (à Erfurt) eut la bonté de nous procurer le dépôt d'une cuve où l'on prépare de la soude caustique. Ce dépôt avait une teinte rougeâtre due à la présence d'oxyde ferrique, et celui-ci était en majeure partie *amorphe*. Il y eut moyen de récolter par lévigation une petite quantité d'oxyde cristallin. M. Schroeder v. d. Kolk y observa,

outre les paillettes hexagonales, beaucoup de bâtonnets, souvent en forme de pierre à rasoir. Ces derniers cristaux montraient ∞P avec $0P$ ou P; ils sont tronqués suivant $0P$ et optiquement négatifs. Les bâtonnets montrent mieux les couleurs de polarisation que les plaques, car la face ∞P est bien développée.

Les formes cristallines de l'oxyde ferrique que l'on rencontre dans la carnallite rouge de Stassfurt sont exactement les mêmes. Nous avons recueilli les cristaux de quelques fragments de carnallite transparente que nous avions en notre possession. Le poids de ces cristaux ne dépassait malheureusement pas 18 mg. Quelques kilogrammes de carnallite rouge de Stassfurt nous furent fournis par M. Stürtz à Bonn, mais étaient trop riches en corps organisés, en gypse et en oxyde ferrique amorphe, et trop pauvres en cristaux pour permettre d'obtenir ces derniers par lévigation. Nous n'avons donc pu examiner jusqu'à présent s'ils étaient anhydres ou hydratés. Les formes cristallines que nous avons observées, tout à fait analogues à celles qu'a figurées Bischoff, avec leurs colorations rouges et jaunes [1]), sont complètement identiques aux formes des paillettes hexagonales etc. du ferrite de sodium. Nous renverrons donc à ces figures.

Si l'on songe que les cristaux de MM. Brunck et Graebe ont pris naissance dans la soude caustique fondue, anhydre, chauffée à ± 400°, on ne peut admettre qu'il se serait formé en même temps de l'hydrate. Il doit avoir pris naissance du ferrite de sodium, et c'est plus tard seulement, après qu'ils eurent été recueillis dans la masse de fusion et lors du lavage à l'eau, que les cristaux ont dû échanger leur hydroxyde de sodium contre de l'eau, à une petite portion près.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons: 1° analysé les

---

[1]) E. Bischoff. Die Steinsalzwerke bei Stassfurt. Halle 1864. Voir la figure en couleurs à la dernière page.

cristaux de M.M. Br. et Gr. [1]) (M); 2° les mêmes, après les avoir fait bouillir avec une grande quantité d'eau (N); 3° traité nos paillettes hexagonales de ferrite de sodium par l'eau bouillante. Une certaine quantité fraîchement préparée et rapidement lavée de cristaux de ± 25 microns, qui d'après l'analyse I (p. 417). se composaient de $Fe_2O_3.Na_2O$, fut mise à digérer pendant environ 12 heures avec de l'eau chaude (mais non bouillante), renouvelée à cinq reprises différentes. La masse fut alors desséchée sur de l'argile poreuse (O).

Tableau V.

Matière séchée à l'air.	Sur 1 mol. Fe_2O_3.				Somme des constituants déterminés.
	Mol. Na_2O*)	Mol. H_2O chassées au-delà de 100°.	Mol. H_2O chassées à 100°.	Mol. H_2O chassées à 15° dans le vide sec.	
Ma Cristaux de Br. et Gr. †)	0,076	0,76	0,19	0,3	99,9%
Mb Les mêmes.	0,078	0,755	0,18	0,3	100,1%
N Cristaux de Br. et Gr. traités par l'eau bouillante.	0,033	0,58	0,39	0,31	99,8%
N' Les mêmes bouillis trois fois.	0,022	0,61	0,16	0,43	99,7%
O Nos paillettes hexagonales de $Fe_2O_3Na_2O$, mises en digestion avec de l'eau chaude.	0,040	0,60	0,38	0,3	100,5%

† Chez les cristaux M il y avait ± 0,5% de substance insoluble, de particules de sable, etc.

* Outre des traces de CaO, MgO et, dans le cas des cristaux O, d'Ag_2O.

Les cristaux M de MM. Brunck et Graebe n'étaient donc pas encore privés de soude et pas encore autant décom-

[1]) La teneur en manganèse (1,6—1,8% suivant MM. Br. et Gr.) n'a pas été déterminée, parce que le poids moléculaire de Fe_2O_3 et Mn_2O_3 diffère si peu. Le tout a été calculé comme Fe_2O_3.

posés que les nôtres de l'analyse O. Quand nous fîmes bouillir les premiers avec de l'eau (N), des 0,076 mol. Na_2O, un tiers entra en solution dans la première décoction, et un dixième dans la seconde. Il resta encore 0,033 mol.

Les cristaux de O étaient encore transparents; ils réfléchissaient d'une manière très-intense la lumière incidente (comme précédemment) et montraient les mêmes propriétés optiques que ceux de M.

Les cristaux de ferrite de sodium étaient restés inaltérés en apparence après la décomposition par l'eau. La quantité d'eau, restée incluse après dessiccation sur l'acide sulfurique, était après défalcation du $Fe_2O_3.Na_2O$ encore en présence:

		dont furent chassées à 100°
M	......1,03 et 1,01 mol......	0,19
N	......1,00 mol.............	0,39
O	......1,02 mol.............	0,38

c'est-à-dire une molécule. Nous reviendrons plus bas (pp. 450—453) en détail sur cette teneur.

Il est donc démontré que les cristaux de la marmite à soude caustique, décrits par MM. Brunck et Graebe, étaient un produit secondaire. Le fer de la paroi de la marmite, en partie métallique, en partie oxydé, s'est dissout dans la soude en fusion [1]) et s'est cristallisé sous forme de ferrite hexagonal; ces cristaux récoltés et lavés dans le but de les délivrer de la masse de fusion adhérente, ont été par là décomposés.

La même chose doit s'appliquer aux cristaux que l'on rencontre dans les déchets de la fabrication de la soude. Primitivement ce devait être du ferrite de sodium, et ce n'est que par transformation qu'ils ont donné une combinaison hydratée. Le fait que tant d'oxyde ferrique amorphe et retenant

---

[1]) Déjà Gay-Lussac et Thénard ont en 1811 observé et expliqué ces deux réactions. Voir: Recherches physiques et chimiques. Paris 1811, pp. 94 et 95.

de l'eau les accompagne s'explique par l'oxydation ordinaire. On doit tenir compte en outre des circonstances suivantes.

Quand on dilue avec très-peu d'eau la lessive de soude fortement concentrée bouillie avec de l'oxyde de fer, et qu'on la dilue ensuite davantage avec de l'eau, il se dépose peu à peu un oxyde ferrique *amorphe* et hydraté [1]). Ce dépôt se fait d'autant plus lentement que la dilution avait été moins prononcée. C'est ainsi que le dépôt renferme à la fois l'oxyde ferrique provenant des cristaux de ferrite, et l'oxyde provenant de la solution de soude caustique. Le premier est cristallin, le second amorphe.

Aussi longtemps que nous n'avons pas analysé les cristaux provenant de la carnallite, nous nous abstiendrons de considérations sur les circonstances où ils se forment dans la solution des „Abraumsalze".

VIII. La Göthite (hydroxyde de fer naturel).

Avant d'étudier de plus près la constitution de l'hydroxyde de fer formé aux dépens de ferrite de potassium et de sodium, il est nécessaire d'étudier la manière dont se comporte l'hydrate naturel, la Göthite. Comme cet hydroxyde est très-dense (poids spéc. 4,0—4,4) et qu'on le rencontre en cristaux bien développés, l'on pouvait s'attendre à ce qu'il se laisserait caractériser comme un hydrate véritable, et qu'il ne perdrait son eau d'hydratation qu'à une température déterminée passablement élevée. Nous avons choisi pour cette expérience de la Göthite bien cristallisée de Lostwiethiel (Cornouailles)

0,933 gr. perdirent à la calcination 10,89 % = 1,086 mol. H_2O.

La matière ne perdit rien *dans une enceinte sèche* à 15°, 68°, 100°, 130°, 150°, 170°, 190°, 210°, 230°, 250°. Ce n'est qu'à 280° qu'une perte légère devint sensible. A 300° et

---

[1]) Nous avons pu vérifier l'assertion de Löw, *Zeitschr f. anal. Chem.* 1870, p. 463.

310° — si l'expérience avait une marche assez régulière — la perte correspondait au bout de 5—6 heures environ à 0,96 mol. H_2O; donc par heure à ± 0,2 mol. Au bout de ce temps la décomposition s'arrêta (la caléfaction continuant encore pendant six heures). Il était encore resté alors 0,12 mol. H_2O dans l'oxyde, que la calcination au rouge parvint à chasser [1]).

Le résultat a donc été que le monohydroxyde se décompose lentement vers 300°; la vitesse de décomposition ne diminuant que faiblement jusqu'à la fin. On ne peut cependant prétendre que déjà à cette température l'état anhydre se trouve complètement atteint. Nous rappellerons à ce point de vue que d'après les expériences de l'un de nous le $BeO.H_2O$ et l'$Al_2O_3.3H_2O$ cristallins, dont la déshydratation dans l'air sec commence respectivement vers 215° et 175°, se décomposent avec une vitesse bien plus rapidement décroissante [2]).

Chez l'oxyde d'aluminium d'ailleurs, si l'on élève peu à peu la température, il apparaît encore des maxima dans la marche de la décomposition vers 220° et au-delà de 320°.

Il nous semble donc que la *régularité* de la décomposition

---

1) Nous avons employé à cet effet trois étuves à air en cuivre. La première, pour des températures de 50°—150°, a été décrite par M. van Bemmelen dans le *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 1883, T. 7, p. 503. La deuxième (150°—250°) consiste en une caisse à double paroi munie de trois thermomètres, dont l'un plonge dans le flacon de pesée, par lequel passe un courant d'air sec, et que l'on peut aisément enlever de l'étuve et y replacer. La troisième étuve (250°—325°) est une caisse ronde, fermée par une porte, enveloppée sur les côtés par trois plaques mobiles, et par trois couronnes à flammes de gaz également mobiles. Trois thermomètres sont adaptés à la caisse; l'un d'entre eux plonge dans le flacon de pesée, qui repose sur une base en terre cuite, et que l'on peut aisément enlever et remettre en place au moyen d'une pince en liége.

2) Chez l'hydroxyde de béryllium, chauffé à 215°—220°, la perte d'eau fut successivement de deux en deux heures, de 0,477 — 0,178 — 0,11 — 0,033 — 0,02 — 0,002 mol., ensemble 0,82 mol. H_2O (v. Bemmelen. *Journ. f. prakt. Chem.*, [2], Bd. 26, p. 227).

vers 300°, est malgré sa lenteur, dans le cas du monohydroxyde ferrique (la Göthite, qui possède déjà naturellement une grande densité), un fait de quelque importance (voir à ce sujet p. 455).

XI. Constitution de la combinaison de Fe_2O_3 et d'H_2O, formée aux dépens des ferrites de potassium et de sodium.

Il s'agit à présent de résoudre la question, jusqu'à quel point les ferrites de potassium et de sodium ne donnent sous l'action de l'eau qu'un oxyde ferrique amorphe imbibé d'eau ; et si dans certaines circonstances il ne pourrait prendre naissance un véritable hydrate, c'est-à-dire une combinaison chimique de Fe_2O_3 et H_2O.

Dans les deux cas, aussi bien chez le ferrite de sodium que chez celui de potassium, les différentes formes cristallines se conservent lors de la transformation. Dans bien des cas toutefois le cristal est devenu une pseudomorphose.

Les plaques A et les prismes G[1] sont le plus rapidement attaqués par l'eau, la potasse passant en solution. Mais moins est grande la quantité de potasse qui est restée dans les cristaux, et plus elle est difficilement enlevée par l'eau. Or du moment que les paillettes A, les octaèdres B et les prismes G[1] ont pris une teinte rouge brunâtre par l'humidité de l'air ou par le traitement par l'eau, ils perdent leur transparence, et en même temps disparaissent tous les phénomènes qu'ils montrent à la lumière polarisée. Ce sont devenus des pseudocristaux, et une légère pression réduit les paillettes (A) à l'état de petites particules amorphes. L'oxyde ferrique a absorbé de l'eau, mais la combinaison et devenue amorphe. Il faut donc que l'on puisse observer aussi d'une manière plus ou moins complète la composition et les propriétés de l'oxyde ferrique sec et colloïdal.

Nous allons à cet effet comparer au colloïde, frais et modifié par le temps, les pseudo-cristaux C, D, E et F, obtenus

aux dépens des plaques et des octaèdres de ferrite de potassium, par digestion avec de l'eau chaude. [1]) Les pseudo-cristaux C, D, E se montrèrent ne renfermer pas plus de 0,04—0,08 mol. K_2O sur 1 mol. Fe_2O_3; F ne renfermait que 0,01 mol. K_2O. Ils étaient donc formés *presque complètement* d'une combinaison de Fe_2O_3 et H_2O.

Tableau VI.

Température.	Tension de vapeur d'eau.	Sur 1 mol. Fe_2O_3. I. Colloïde frais (poids de la matière desséchée à 15°).	II. Colloïde âgé de 6—7 ans.	III. Colloïde frais, desséché à 100° et saturé de nouveau avec de la vapeur d'eau à 15°.	IV. Pseudo-cristaux C, D, E, F, obtenus aux dépens de ferrite de potassium (voir Tabl. III).
		Mol. H_2O.	Mol. H_2O.	Mol. H_2O.	Mol. H_2O.
15°	± 70%	4,4	1,6	2,9	2,3
15°	0	> 2—1,5	1,04	1,3—1,0	1,1—1,0
100°	à l'air.	1—0,9	0,8	0,87	0,7
100°	0	0,87— ?	0,45	—	—
150°	à l'air.	0,57—0,48	0,42	—	0,4

Quand en I, II, III il y a deux chiffres, cela signifie la même chose que plus haut, p. 418.

Il résulte de ces données numériques que l'oxyde ferrique des pseudo-cristaux se met en équilibre, au point de vue de sa teneur en eau, avec la tension de vapeur d'eau aux diverses températures, de la même manière que cela a lieu généralement chez les colloïdes La composition de la matière desséchée à 15° sur l'acide sulfurique (quand la tension de vapeur d'eau est donc sensiblement = 0) se rapproche de la valeur limite $Fe_2O_3H_2O$; de même que dans le colloïde qui par la conservation pendant plusieurs années ou par caléfaction à 100° est parvenu à un état plus stable. Il absorbe alors, placé dans une enceinte saturée d'humidité pour environ 70%, autant d'eau que le colloïde frais qui a été desséché à 100°;

[1]) Voir van Bemmelen, Sur le colloïde de l'oxyde ferrique. *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas.* 1888, p. 106—114.

et il perd à 100° un peu plus d'eau encore que ce dernier.

Ces observations démontrent suffisamment qu'il ne peut être question ici d'une substance homogène ayant une composition chimique normale, c'est-à-dire d'un véritable hydrate.

Les cristaux de ferrite de potassium renferment de petites quantités d'acide silicique, de chaux, de magnésie, provenant de la solution de potasse, laquelle n'est pas complètement pure. On peut admettre que de petites quantités de ferrite de calcium et de ferrite de magnésium se sont cristallisées isomorphiquement avec le ferrite de potassium. Comment la silice se trouve combinée, et avec quel élément, c'est ce qu'il est impossible de dire (est-elle isomorphiquement cristallisée, ou simplement incluse sous forme de silicate ferrique?). Après la décomposition par l'eau et le passage de l'oxyde ferrique à l'état de substance amorphe, il faut que cette dernière retienne les bases par absorption [1]), et cela d'autant plus fortement qu'il y a moins de base en présence. C'est pourquoi l'on retrouve dans les pseudo-cristaux les petites quantités de chaux et de magnésie, et l'on comprend ainsi que la potasse soit si difficile à enlever par lavage.

Les plaques hexagonales (J) du ferrite de sodium conservent non seulement leur forme cristalline, mais encore leur transparence et leurs propriétés optiques, après avoir été transformées en combinaison hydratée sous l'action de l'eau. On pouvait donc s'attendre à ce qu'il y aurait dans ces conditions formation d'une combinaison homogène, savoir le monohydrate cristallisé (et non une substance pseudo-cristal-

---

[1]) Voir les publications de M. van Bemmelen dans le *Journal f. prakt. Chem.* 1881. T. 23, pp. 324 et 379; „Ueber die Absorptionsverbindungen einiger Dioxydhydrate, $Si\,O_2$, $Mn\,O_2$, $Sn\,O_2$, mit Säuren, Salzen und Alkalien", et dans les *Landwirthschaftl. Versuchsstat.* 1888, T. 35, pp. 69—104. „Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde".

line). En conséquence la combinaison ne pourrait être hygroscopique, mais stable jusqu'à un certain maximum de température et un minimum déterminé de pression. La manière dont elle se comporte en réalité ne répond que dans certaines circonstances à notre attente. Nous avons déterminé la perte d'eau chez

M, les cristaux de MM. Brunck et Graebe (renfermant 0,08 mol. $Na_2 O$).

N, les mêmes cristaux, bouillis avec de l'eau (ils renferment encore 0,0.3 mol. $Na_2 O$). N', les cristaux bouillis à trois reprises successsives (0,02 $Na_2 O$).

O, les cristaux hexagonaux de $Fe_2 O_3 Na_2 O$, préparés par nous, mis en digestion pendant 12 heures avec de l'eau chaude (renfermant encore 0,04 mol. $Na_2 O$).

Voici les résultats de nos analyses:

Tableau VII.

Etats successifs.	M	N	O	M	N	O	N′
	Perte d'eau Mol. H_2O.			Composition après défalcation du $F_2O_3 . Na_2O$ encore en présence.			
A l'air du laboratoire. Tension de vapeur de ± 75 %	—	—	—	Fe_2O_3 1,35 H_2O	Fe_2O_3 1,32 H_2O	Fe_2O_3 1,33 H_2O	Fe_2O_3 1,28 H_2O
± 15°. Tens. de vap. = 0	0,3	0,31	0,3	1,03 H_2O	1,00 H_2O	1,02 H_2O	0,79 H_2O
± 15°. Tens. de vap. = ± 75%	l'eau perdue a été de nouveau absorbée			1,35 H_2O	1,32 H_2O	1,33 H_2O	—
dans un courant d'air privé de vapeur d'eau et d'acide carbonique. 55°	—	0,08	—	—	0,92 H_2O	—	—
100° (au bout de 3 heures)	0,19	0,31	0,38	0,83 H_2O	0,60 H_2O	0,61 H_2O	0,61 H_2O
130° (au bout de 2 heures)	0,04	0,16		0,78 H_2O	0,43 H_2O	—	—
150° (au bout de 1½ heure)	0,07			0,71 H_2O	—	—	—
170° (au bout de 2 heures)	0,19	0,13		0,50 H_2O	—	—	—
200° (au bout de 5 heures)	0,00		0,60	0,50 H_2O	0,30 H_2O	—	—
250° (au bout de 4½ heures)	0,09			0,40 H_2O	—	—	—
310° (au bout de 4 heures)	0,06			0,34 H_2O	—	—	—
310° (au bout de 3 nouvelles heures)	0,00	0,29		—	—	—	—
Au rouge	0,31			0,00 H_2O	0,00 H_2O	0,00 H_2O	—
Total	1,25 M	1,28 M	1,28 M				

L'observation microscopique nous a appris que les cristaux, même après traitement par l'eau à 100°, n'ont pas subi de changement notable, et ont conservé leur transparence. Si l'on chauffe les cristaux seuls pendant une heure à 100°, ils

perdent de l'eau; quelques-uns sont au bout de ce temps devenus troubles. Si l'on a chauffé ensuite à 150°, le nombre des cristaux devenus troubles à augmenté (la teneur en eau étant en ce moment de 0,7 mol). Cependant même après caléfaction à 250° (quand il ne reste plus qu' $^1/_3$ mol. H_2O), beaucoup de cristaux sont encore transparents et montrent des phénomènes de polarisation. Ce fait est encore remarquable parce que l'hématite, qui est anhydre, possède la même forme cristalline.

Il suit de ces observations que les cristaux de MM. Brunck et Graebe (M) aussi bien que les nôtres (O) — obtenus les uns et les autres aux dépens de $Fe_2O_3 \cdot Na_2O$ par digestion avec de l'eau chaude — correspondent à 15° dans l'air sec à la formule $Fe_2O_3.H_2O$. Cependant ils sont encore hygroscopiques et perdent déjà vers 50°—100° une partie de leur eau d'hydratation. La décomposition à 100° et au-delà est encore plus complète à mesure que le traitement par l'eau chaude a été de plus longue durée (N et N'). Le résultat est donc qu'une partie de l'eau est dans ces conditions moins fortement retenue; les propriétés de l'oxyde amorphe deviennent plus ou moins nettement visibles. Nous avons aussi effectué pour cette raison vers 15° environ, par l'eau froide, la décomposition des cristaux hexagonaux de ferrite de sodium (P) et des cristaux rhomboédriques Q.

Comme on pouvait s'y attendre, la décomposition se fit lentement, d'autant plus lentement que la quantité de soude demeurée incluse devint plus faible. C'est ce qui résulte des nombres suivants :

Quantité en centièmes de soude, dissoute en un jour (successivement).	P 50 – 25 — 8 – 12 – 1 – 0,7 – 0,2 – 0,1 etc. %.
	Q 40 – 25 – 9 – 5 – 4 – 2 – 1,5 – 1,2 etc. %.

Nous avons examiné ces cristaux, décomposés environ aux $^9/_{10}$. Ils n'étaient *pas* hygroscopiques, car exposés à 15° sur de l'eau, ils n'absorbèrent que 0,03 et 0,02 mol. H_2O, respectivement dans deux expériences portant sur des cristaux

de la préparation P. Entre 60° et 100°, chez les cristaux hexagonaux P, la déshydratation était encore très-faible.

Dans l'air sec à 15°.	Composition. P $Fe_2O_3.0,137Na_2O\ 0,864H_2O$ [1]	Composition. Q $Fe_2O_3.0,09Na_2O.0,93H_2O$ [1]
	Composition après défalcation du ferrite de sodium encore en présence.	
A 15°	Fe_2O_3 1,00 H_2O	Fe_2O_3 1,02 H_2O
" 60°	" 0,98 "	—
" 100°	" 0,926 "	" 0,78 "
" 120°	" 0,891 "	—
Entre 140-150°	" 0,50 "	—
A 200°	" 0,47 »	—

Il a donc été obtenu aux dépens des cristaux hexagonaux de ferrite de sodium, sous l'action d'eau froide, un hydrate qui, tout en conservant sa forme cristalline, montre les propriétés d'un véritable hydrate. Il n'est toutefois constant que jusqu'au voisinage immédiat de 100°. Sous l'action de l'eau chaude la modification ne s'accomplit que lentement, car les cristaux M et O n'absorbèrent que 0,3 mol. H_2O dans l'air chargé de 75% de vapeur d'eau. Cette quantité est, il est vrai, petite, quand on la compare aux ± 2 mol. H_2O qu' attirent les pseudo-cristaux (voir Tableau VI, p. 445). Cette influence modificatrice devient plus évidente quand on chauffe les cristaux bouillis ou longtemps mis en digestion avec de l'eau bouillante. En effet.

	à 100°	à 200°
M retient	0,83	0,50 mol. H_2O.
N retient au contraire.	0,60	0,30 " "
O "	0,61	— " "
N' "	0,61	— " "

La quantité d'eau, d'autre part, qui à 15° dans l'air sec reste uni à l'oxyde de fer est, pour M comme pour N et O, d'environ une molécule.

[1]) Avec traces de CaO et d'Ag^2O (du creuset).

Il est remarquable que la fixation de l'eau soit devenue moins énergique sans que les cristaux se soient modifiés extérieurement d'une manière sensible. Sauf cette circonstance, la métamorphose est de même nature que celle observée dans les mêmes conditions chez le colloïde ou l'oxyde amorphe (Voir Tabl. II, p. 421 et Tabl. VI p. 445).

L'hydratation et la déshydratation ne constituent donc pas ici non plus un processus réversible, tout aussi peu que chez l'hydrate cristallin d'Al_2O_3 et BeO.

Nous ferons encore remarquer que la caléfaction des cristaux M à de hautes températures ne provoqua pas le même processus de décomposition que chez la Göthite. Déjà au-dessous ou près de 100° la décomposition commence. On observe deux minima de décomposition, vers 200° et au delà de 300°; car alors les compositions atteintes sont

$$\text{à } 200° \; Fe_2O_3 . \tfrac{1}{2} H_2O = 2(Fe_2O_3).H_2O.$$
$$\text{à } 300° \; Fe_2O_3 . \tfrac{1}{3} H_2O = 3(Fe_2O_3).H_2O.$$

Comme nous l'avons déjà dit antérieurement [1]), il n'est pas permis d'admettre ici l'existence d'hydrates particuliers, renfermant de l'oxyde ferrique polymérisé, comme on l'a fait si souvent et à tort dans des cas analogues (Geuther, Henry, Carnelley, etc.). Comme le montre le tableau précédent, N et O ont encore à cette température une composition différente. Aussi longtemps que l'on ignore jusqu'à quel point pareilles combinaisons en partie déshydratées par la chaleur sont homogènes, — aussi longtemps que la nature de la modification subie sous cette action est inconnue, — il faudra encore considérer ces hypothèses comme prématurées et les formules chimiques auxquelles elles servent de base comme sans valeur. Il semble d'autant plus à souhaiter que l'on recueille sur ce domaine des observations aussi complètes que possible.

---

[1]) Das Hydrat des Berylloxydes. *Journ. für prakt. Chem.*, Bd. 26, p. 227, 1882. Sur la nature des colloïdes et leur teneur en eau. *Rec. des trav. Chim.*, T. 7, p. 68, 1888.

Nos recherches laissent encore non élucidée la question de savoir comment et jusqu'à quel point la transparence et les propriétés optiques de cristaux très-minces, tels que les plaques hexagonales, peuvent se conserver, malgré qu'il y ait métamorphose et plus tard décomposition. De plus nombreux exemples sont à désirer. Nous rappellerons que le phénomène de la conservation de la forme a déjà été antérieurement observé. C'est ainsi que Fownes annonça en 1844 [1]) qu'en chauffant du ferrocyanure de potassium avec de l'acide sulfurique il avait obtenu des cristaux microscopiques de la formule $K_2SO_4.(NH_4)_2\ SO_4.2\ Fe_2(SO_4)_3$, qui se décomposent au contact de la potasse caustique: „oxyde of iron is separated retaining the cristalline appearance of the new body itself".

X. Résumé des résultats.

1. Le prétendu hydrate cristallin d'oxyde de fer obtenu aux dépens de nitroprussiate de potassium, du sel de M. Rousseau et d'oxyde ferrique gélatineux congelé est amorphe et n'est pas un hydrate, mais une combinaison non homogène et indéfinie de l'oxyde ferrique avec de l'eau.

2. Chauffé avec une lessive concentrée de potasse ou de soude, l'oxyde ferrique passe à l'état de ferrite; ce ferrite est légèrement soluble dans la lessive; il devient peu à peu cristallin quand on continue de chauffer. Dans la lessive de potasse prennent d'abord naissance des plaques rectangulaires, très probablement rhombiques; dans la soude se forment des prismes croisés.

Quand on continue d'élever la température, et que l'eau a été chassée, il apparaît dans la potasse fondue des octaèdres réguliers. De même quand on fait fondre de l'oxyde ferrique avec $K_2\ CO_3$ et KCl. Dans la soude fondue prennent nais-

---

1) *Phil. Magaz.* 3d series. vol. 24. p. 22.

sance, dans ces conditions, des plaques hexagonales ou des bâtonnets, des cristaux rhomboédriques et sphériques, de longues aiguilles; — de même à la fusion avec $Na_2\,CO_3$ et $Na\,Cl$.

Tous ces cristaux possèdent la composition

$$Fe_2\,O_3\,K_2\,O - Fe_2\,O_3\,Na_2\,O.$$

3. Les cristaux de ferrite de potassium se décomposent assez rapidement en conservant leur forme cristalline. Ils deviennent pseudo-cristallins et forment alors un oxyde ferrique amorphe et retenant de l'eau. La même chose s'applique aux prismes croisés des ferrite de sodium.

4. Les plaques hexagonales de ferrite de sodium au contraire échangent, à 15°, de telle manière Na_2O contre H_2O, qu'il en résulte un véritable monohydroxyde de fer. En effet: 1° non seulement la forme cristalline, mais la transparence et les propriétés optiques sont restées inaltérées; 2° le produit n'est pas hygroscopique et présente encore dans le vide sec, vers 15°, la composition $Fe_2\,O_3\,H_2O$, tout au moins si le combinaison n'a pas subi de nouvelle modification sous l'action de la chaleur, ce qui a déjà lieu insensiblement quand on chauffe avec de l'eau.

Cet hydrate commence déjà à perdre de l'eau au-dessous de 100° et à se modifier. L'hydrate naturel au contraire, la Göthite, plus dense, reste inaltérée jusqu'au voisinage de 300°, et perd à cette température presque toute son eau d'hydratation, avec une rapidité constante.

5. L'hydrate cristallin d'oxyde de fer de M. Rousseau ne s'est pas, comme il le pense, formé dans le creuset; c'est un oxyde ferrique pseudo-cristallin, amorphe et humide, formé aux dépens du ferrite sous l'action de l'eau (voir § 3).

LEYDE, Laboratoire de chimie inorganique
de l'Université.

SUR LE QUARTZ FONDU ET LES BANDES D'INTERFÉRENCE DANS LE SPECTRE DES FILS DE QUARTZ;

PAR

V. A. JULIUS.

---

1. En 1887, M. Boys donna pour la première fois la description des fils de quartz [1]), qui se sont acquis depuis une notoriété universelle. Ce fut surtout sa conférence, faite le 14 juin 1889 en présence des membres de la Royal Institution [2]), qui fixa l'attention générale sur le nouvel auxiliaire dont M. Boys avait doté la science.

En 1890, je désirais dans des buts divers disposer de fils de quartz d'épaisseur variable. J'essayai donc de les fabriquer moi-même suivant la recette de M. Boys. Je me heurtai au début à des difficultés considérables, dont j'ai donné ailleurs la description [3]). C'est ainsi que j'eus l'ennui de voir les cristaux de quartz éclater en mille morceaux quand je les chauffai. Mais du moment que j'eus en ma possession un petit cylindre de quartz fondu, il me fut possible de le faire croître. Je mis en contact avec l'extrémité du cylindre, rougie à la flamme oxyhydrique, un petit éclat de cristal, qui en partie il est vrai fut aussitôt lancé au loin, mais dont le reste se fixa cependant sur le cylindre.

Je me servis, pour étirer les fils de quartz, d'un arc d'acier et de flèches en bois. Des fils de 20 à 30 μ de diamètre sont les plus faciles à obtenir. Des fils très épais ou très minces réclament beaucoup de patience. Cependant je n'ai considéré

---

[1]) Boys, *Phil. Mag.* [5], Vol. 23, p. 489, 1887.

[2]) Boys, *Nature*, Vol. 40, p. 247, 1889.

[3]) Julius, *Maandbad voor Natuurwetensch.*, Vol. 18, p 98, 1894.

comme d'un bon usage, même parmi les fils les plus minces, de 2 à 5 μ, quand ils devaient servir à un but scientifique, que ceux qui, lors du tir, ne s'étaient pas rompus. Des fils qui se sont cassés s'enroulent parfois, d'où il doit résulter, quand on les étire par une charge quelconque, des tensions qu'il vaut mieux éviter. L'existence de tensions pareilles se laisse démontrer par voie optique, comme on le verra plus loin en détail.

2. Pouvant disposer de fragments de quartz fondu, je fus naturellement amené à répéter une expérience de M. Boys, d'où il était résulté que le quartz fondu est isotrope [1]). Une petite plaque plan-parallèle de quartz fondu, examinée au microscope de polarisation, démontra incontestablement l'isotropie. J'en ai conclu [2]) que la rotation du plan de polarisation par le quartz doit être attribuée au groupement particulier des molécules, et non à l'arrangement des atomes dans les molécules.

M. le Dr. J. D. van der Plaats me fit observer que l'isotropie du quartz fondu avait déjà été démontrée par Biot [3]), et que Biot avait déduit de ce fait la même conclusion que j'en avais tirée.

Biot avait été amené à faire ses expériences par un travail de Gaudin [4]). Il est sans doute remarquable que Gaudin ait déjà fabriqué des fils de quartz, mais il ne dit pas comment il s'y est pris. Il n'a pas non plus compris la grande valeur de ces fils; il ne fait que signaler les avantages que présenterait l'emploi de quartz fondu au lieu de verre pour les lentilles de microscope. Si M. Boys n'a donc pas été le premier qui ait fabriqué des fils de quartz, c'est cependant à lui que revient le grand mérite d'en avoir reconnu les précieuses propriétés.

---

[1]) Boys, *Phil Mag.* [5], vol. 30, p. 118, 1890.
[2]) Julius, *Maandbl. voor Natuurw.*, 18, p. 101, 1894.
[3]) Biot, *Comptes Rendus*, T. 8, p. 684, 1839.
[4]) Gaudin, *Comptes Rendus*, T. 5, p. 803, 1837 et T. 8, pp. 679 et 712, 1839.

3. MM. Voigt et Hochgesang ont taillé pour moi, dans un fragment de quartz fondu, un prisme à peu près équilatéral. Chacune des arêtes mesure environ 3 mm. de longueur; la hauteur est de 5,5 mm. J'ai déterminé les indices de réfraction pour quelques rayons lumineux, en me servant d'un réfractomètre de Fuess, permettant la lecture de demi-minutes. Les faces latérales du prisme ne sont pas complètement planes. Mais j'ai procédé chaque fois à la mesure des indices de réfraction en employant successivement chacune des arêtes comme arête réfringente; et l'on peut donc par ce moyen juger du degré de précision réalisé.

Les mesures ont été faites pour la lumière du sodium, la lumière rouge de l'hydrogène et la lumière vert bleuâtre de l'hydrogène, correspondant respectivement aux raies C, D et F de Fraunhofer. Je trouvai ainsi:

	C	D	F
Arête I	1,45660	1,45880	1,46343
Arête II	1,45666	1,45871	1,46341
Arête III	1,45667	1,45883	1,46342
En moyenne	1,45664	1,45878	1,46342

On n'est pas certain de la 5e décimale. L'erreur peut être d'environ 5 unités de cette décimale.

M. Boys [1]) mentionne également des mesures effectuées par M. W. Watson, relatives aux indices de réfraction du quartz. Les mesures ont été faites pour la lumière du lithium, du sodium, du thallium, du strontium et du rubidium, aux longueurs d'onde de 6705, 5892, 5349, 4607 et 4209, et ont donné comme indices de réfraction respectivement 1,4560; 1,4587; 1,4608; 1,4647; et 1,4681.

Si l'on déduit de ces indices, pour C et F, les constantes A et B dans l'équation de Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2},$$

---

[1]) Boys, *Phil. Mag.*, 5th series, vol. 30, p. 117, 1890.

il vient

$$A = 1{,}448395 \qquad B = 355033;$$

en supposant la longueur d'onde exprimée en 10^{-8} cm.

Les indices de réfraction du quartz fondu sont bien plus petits que ceux du quartz cristallin. Ce fait est incontestablement en rapport avec la diminution de densité subie par le quartz à la fusion.

D'après Deville, la densité du quartz cristallin est de 2,653 et 2,22 celle du quartz fondu. La formule de M. Lorentz,

$$\frac{A^2 - 1}{A^2 + 1} \frac{1}{d} = \text{constante},$$

nous permet de déduire que le quartz isotrope, de densité égale à 2,653, devrait avoir pour une longueur d'onde égale à l'infini l'indice de réfraction suivant:

$$A = 1{,}55408.$$

On s'attendrait à ce que cette valeur serait comprise entre les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire du quartz. Mais cela n'est pas le cas. Suivant M. Mascart, on a pour l'extrême rouge (raie A de Fraunhofer):

$$n_o = 1{,}53902 \qquad n_e = 1{,}54812.$$

Il est difficile d'admettre que dans les déterminations de la densité du quartz fondu il y ait des erreurs si grossières qu'il faille leur attribuer la grande valeur trouvée pour A à une densité de 2,653. Si l'on détermine la densité du quartz fondu dans l'hypothèse que pour le quartz isotrope de densité 2,653 la valeur de A soit 1,54, on trouve 2,31.

4. M. Boys [1]) a trouvé un moyen simple d'apprécier l'épaisseur d'un fil de quartz. Si l'on regarde un fil, éclairé par le soleil, à travers un prisme, on observe dans le spectre des bandes obscures. Ces bandes sont d'autant plus nombreuses que les fils sont plus épais et que l'angle formé par la direction de la lumière incidente avec la direction de la lumière observée est plus grand.

---

[1]) Boys, *Nature*, 40, p. 250, 1889.

Le phénomène s'observe encore plus aisément au moyen d'un spectromètre ou d'un goniomètre de Babinet. On place alors le fil de quartz dans le plan focal du collimateur. Entre le fil et le collimateur se trouve la fente. Le prisme est disposé de manière à donner le minimum de déviation dans la partie moyenne du spectre. Si alors on éclaire fortement le fil de quartz, de préférence au moyen d'un faisceau de lumière parallèle, les bandes se voient à la lunette avec tous leurs détails.

Le phénomène rappelle fortement les lignes de Talbot. Je fus ainsi conduit à chercher les faisceaux lumineux dont l'interférence pourrait peut-être expliquer la formation des bandes obscures.

Si sur un fil de quartz tombe de la lumière monochromatique parallèle, l'angle d'incidence aura évidemment, en les divers points du fil, des valeurs différentes. Un rayon, tombant en un point déterminé, sera réfracté. Puis il viendra frapper de nouveau la surface, sera partiellement réfracté et pénétrera dans l'air; mais une partie en sera également réfléchie. On peut chercher maintenant tous les rayons qui, après deux réfractions et un certain nombre de réflexions, sortent du fil de quartz *dans une direction déterminée*. Les formules de Fresnel nous permettent de calculer les intensités relatives de ces rayons. On voit alors que parmi tous les rayons qui sortent dans une direction déterminée, il y en a deux d'intensité dominante. Le premier est celui qui est simplement réfléchi sans réfraction; le second est le rayon réfracté deux fois, et qui n'est pas réfléchi. Il y a entre ces deux rayons émergents une différence de phase. Si on les reçoit au travers d'une lentille, ils se superposent et donnent lieu à des interférences.

Au cas où la lumière incidente est de la lumière blanche, les rayons simplement réfléchis coïncideront pour toutes les régions du spectre. Quant aux rayons deux fois réfractés, émergeant dans une direction déterminée, ils ne se superpo-

seront pas pour les diverses radiations, et subiront également des modifications de phase différentes.

L'explication des bandes obscures dans le spectre devient par là plus compliquée.

Je me suis pour cette raison assuré d'abord que les bandes proviennent réellement de l'interférence des rayons réfléchis avec les rayons réfractés deux fois.

La lumière d'un arc voltaïque fut envoyée au travers d'un nicol à plan de polarisation horizontal. Cette lumière tombait sur un fil de quartz. J'observai les rayons émergeant dans une direction déterminée, faisant avec celle de la lumière incidente un angle de 70 degrés. L'angle d'incidence des rayons simplement réfléchis était alors de 55°, un angle qui se rapproche donc de l'angle de polarisation du quartz fondu. La lumière émergente fut menée par une lentille, dans le plan focal de laquelle le fil de quartz était suspendu, puis par un prisme de sulfure de carbone, et finalement elle était reçue dans une lunette. Les bandes obscures étaient alors parfaitement nettes dans toute l'étendue du spectre. Mais si l'on tournait le nicol de 90°, de manière que le plan de polarisation devint vertical, les bandes disparaissaient; évidemment parce qu'il n'y avait pas maintenant de lumière réfléchie par le fil de quartz.

Si l'on répétait l'expérience avec un angle d'incidence d'environ 20 degrés, différant donc sensiblement de l'angle de polarisation, les bandes ne disparaissaient pas.

5. Monsieur D. P. Moll, candidat en sciences physiques et mathématiques, a étudié plus en détail le phénomène. L'appareil fut disposé comme il a été dit: le fil de quartz placé dans le plan focal du collimateur d'un goniomètre de Babinet, la fente entre le fil et le collimateur, le prisme disposé pour le minimum de déviation, les observations étant faites à la lunette. Outre ce que M. Boys avait déjà fait connaître, M. Moll arriva encore aux résultats suivants:

1° Les bandes se voient le mieux quand la fente est très-

étroite et que la lunette vise à l'infini, de manière que l'on observe un spectre pur.

2° Si l'on élargit la fente, les bandes deviennent plus indistinctes et disparaissent finalement tout à fait à une certaine largeur s de la fente. Si l'on continue à l'élargir, les bandes reparaissent et disparaissent tour à tour, de telle sorte qu'on ne les voit pas quand la largeur de la raie est d'un nombre entier de fois s. Pour une plus grande longueur d'onde, la valeur de s est plus grande que pour des longueurs d'onde plus petites. Si l'on élargit la fente, ce sont les raies de la portion violette du spectre qui disparaissent d'abord, puis celles de la portion rouge; pour reparaître d'abord dans la portion violette.

3°. Si, avec une faible largeur de la fente, on vise à l'infini, de manière que les bandes s'observent dans un spectre pur; si ensuite on retire un peu ou qu'on enfonce davantage l'oculaire, les bandes deviennent indistinctes. Quand le déplacement total de l'oculaire est de q elles ont disparu; mais quand le déplacement dépasse q, elles reparaissent. La valeur de q est plus grande pour des longueurs d'onde plus grandes que pour de plus petites longueurs d'onde. Quand on retire l'oculaire ou qu'on l'enfonce, les bandes disparaissent d'abord dans la portion violette du spectre.

4°. Si l'on éloigne le prisme de sa position du minimum de déviation, la valeur de q devient plus petite.

5°. Les valeurs de s et q sont plus petites pour un fil épais que pour un fil mince.

6. Si l'on fait tomber, sur un fil de quartz de rayon r des rayons monochromatiques parallèles d'indice de réfraction n; si on observe les rayons émergents qui font avec la lumière tombant sur le fil de quartz un angle δ; la différence de chemin parcouru entre la lumière deux fois réfractée par le fil de quartz et celle qui est simplement réfléchie est de

$$w_2 - w_1 = 2\,r\left[\sqrt{n^2 - 2\,n\cos\frac{\delta}{2} + 1} + \sin\frac{\delta}{2}\right].$$

Comme le fil de quartz est si mince, les deux rayons interférents, quand ils viennent frapper, sans avoir passé une lentille, un écran de verre mat, viendront pratiquement converger en un même point de cet écran. On voit en effet sur un écran de verre mat, placé dans le voisinage du fil de quartz, des bandes claires et obscures Il y aura un minimum quand la déviation aura une valeur δ_1 telle que

$$(2m+1)\frac{\lambda}{2} = 2r\left[\sqrt{n^2 - 2n\cos\frac{\delta_1}{2} + 1} + \sin\frac{\delta_1}{2}\right].$$

Le N^e minimum voisin prendra naissance à une déviation δ_2, quand

$$(2m+2N+1)\frac{\lambda}{2} = 2r\left[\sqrt{n^2 - 2n\cos\frac{\delta_2}{2} + 1} + \sin\frac{\delta_2}{2}\right];$$

de manière que

$$N = \frac{2r}{\lambda}\left[\sqrt{n^2 - 2n\cos\frac{\delta^2}{2} + 1} - \sqrt{n^2 - 2n\cos\frac{\delta_1}{2} + 1} + \sin\frac{\delta_2}{2} - \sin\frac{\delta_1}{2}\right] \;\ldots\ldots\; (1)$$

Pour vérifier l'exactitude de l'équation (1), un fil de quartz fut suspendu de manière à coïncider avec l'axe de rotation du goniomètre de Babinet. Le fil fut de plus placé dans le spectre d'un arc voltaïque juste au point où se présentait la raie caractéristique quand le faisceau lumineux était conduit par la flamme du sodium. La déviation fut alors mesurée pour une certaine bande obscure et puis pour la dixième ou la vingtième bande obscure la plus voisine. Comme on connaît l'indice de réfraction de la lumière du sodium pour le quartz fondu, on peut déduire de l'équation (1) la valeur de r.

D'autre part, on peut mesurer r au moyen du microscope. Le résultat d'une série d'observations fut comme il suit:

Numéro du fil.	δ_1	δ_2	N	r calculé en microns.	r mesuré en microns.
1	20° 24′	40° 28′	10	10,17	10,25
2	19° 43′	42° 41′	10	9,30	9,55
3	20° 51′	38° 10′	10	11,70	11,8
1	20° 24′	59° 0′	20	10,23	10,25
2	19° 43′	62° 19′	20	9,25	9,55
3	20° 51′	54° 35′	20	11,76	11,8

La concordance est très-satisfaisante.

7. Pour expliquer la formation des raies obscures dans le spectre, nous supposerons que le fil de quartz soit placé dans le plan focal du collimateur, tandis qu'entre le fil et le collimateur est situé la fente.

Soit δ la déviation que doit avoir la lumière pour tomber sur la fente. D'après l'équation (1), les rayons $\lambda_1\, n_1$ feront défaut dans le spectre, quand

$$(2m+1)\frac{\lambda_1}{2} = 2r\left[\sqrt{n_1^2 - 2n_1\cos\frac{\delta}{2} + 1} + \sin\frac{\delta}{2}\right].$$

La N^e bande obscure voisine démontre alors l'absence des rayons $\lambda_2\, n_2$, si

$$(2m+2N+1)\frac{\lambda_2}{2} = 2r\left[\sqrt{n_2^2 - 2n_2\cos\frac{\delta}{2} + 1} + \sin\frac{\delta}{2}\right],$$

d'où il résulte que

$$N = 2r\left[\frac{\sqrt{n_2^2 - 2n_2\cos\frac{\delta}{2} + 1} + \sin\frac{\delta}{2}}{\lambda_2} - \frac{\sqrt{n_1^2 - 2n_1\cos\frac{\delta}{2} + 1} + \sin\frac{\delta}{2}}{\lambda_1}\right] \quad \ldots\ldots (2)$$

Cette équation nous donne le nombre de bandes obscures que nous observerons dans le spectre entre deux rayons de longueurs d'onde λ_1 et λ_2. Elle nous apprend que le nombre des bandes du spectre est proportionnel à l'épaisseur du fil; que les bandes de la portion violette sont plus rapprochées que dans la portion rouge; et enfin que, δ augmentant, le nombre des bandes augmente aussi. Tout cela est bien d'accord avec l'observation.

8. Nous avons admis jusqu'à présent que la fente était très-étroite, de manière que seuls les rayons lumineux subissant dans leur passage par le fil de quartz une certaine déviation δ venaient frapper le prisme et entraient dans la lunette. Si la fente est plus large, le plan dans lequel elle se trouve peut être comparé à l'écran de verre mat du § 6. Toute espèce de rayon lumineux donne dans le plan de la fente une série de minima. La distance de ces minima a pour chaque espèce de rayons une valeur déterminée, d'autant plus grande que la longueur d'onde est elle-même plus grande, mais qui ne varie pas beaucoup pour des régions voisines du spectre. Cependant le lieu des minima différera sensiblement pour des régions voisines du spectre. Suivant l'équation (1) en effet, $\delta_2 - \delta_1$ varie beaucoup moins avec λ que δ_1 ou δ_2 seuls. Or si la fente a atteint une largeur s égale à la distance des minima dans le plan de la fente, pour une lumière d'espèce déterminée, la quantité de lumière de cette espèce qui passe par la fente sera indépendante de la place occupée par la fente dans son plan. Il passera toujours une quantité de lumière égale à celle que l'on trouve entre deux minima (ou deux maxima). Cela est vrai tout aussi bien de rayons voisins du spectre, dont les déviations sont sensiblement différentes. Il en résulte que tous les rayons lumineux pour lesquels la largeur de fente est à peu près égale à la distance des minima dans le plan de la fente, seront représentés avec une intensité égale dans le spectre, et qu'il n'y aura donc pas de bandes d'absorption dans la partie correspondante du spectre.

Quand on élargit la fente, la disparition des bandes s'observera d'abord dans la portion violette, parce que dans le plan de la fente, suivant l'équation (1), la distance des bandes est le plus petite pour la lumière violette.

Les bandes reparaîtront si la fente devient sensiblement plus large qne la distance des minima dans le plan de la fente. En effet, la quantité de lumière qui traverse celle-ci sera la plus grande quand le milieu de la fente coïncide avec un minimum. Il se pourra alors que pour un rayon voisin le milieu de la fente coïncide avec un maximum. Le spectre montrera donc des différences d'intensité entre des rayons voisins. On pourra observer des bandes claires et obscures.

On peut au besoin chercher par voie analytique l'influence de la fente. On arrive alors au même résultat.

L'équation (1) conduit d'emblée à cette conclusion que si l'on emploie un fil de quartz plus épais la valeur de s est plus faible que pour un fil mince. Ainsi se trouve expliqué tout ce qu'ont appris les expériences au sujet de l'influence de la fente.

9. Supposons que la fente soit très-étroite et que la lunette vise à l'infini. Nous fixons donc au moyen de l'oculaire le plan focal F de l'objectif. Si maintenant nous enfonçons l'oculaire, nous fixons un plan G et nous observons un spectre impur. Pour examiner si dans ce plan G il y a encore des bandes obscures à attendre, nous chercherons les rayons qui passent par un point P du plan G.

Les rayons qui convergent en un point Q du plan focal F proviennent d'une portion $A\,B$ de l'objectif. Si le prisme est disposé pour le minimum de déviation, $A\,B$ est égal à la largeur de la fente. Si l'on mène par P les droites $A\,P$ et $B\,P$, et que ces droites coupent le plan focal F en Q et R, on peut dire avec grande approximation qu'il passe par le point P de la lumière qui s'étend dans le plan focal sur l'espace $Q\,R$. Ceci n'est pas strictement vrai, parce que le lieu de A et celui de B dépendent de la nature des rayons

lumineux. Pour des rayons voisins cependant la différence est petite.

Si maintenant on a enfoncé l'oculaire sur une distance q telle que QR soit égal à la distance des bandes dans le plan focal, nous n'observerons pas de bandes en G; car alors il passera par le point P du plan G la même quantité de lumière que par un point voisin de ce plan. Comme la distance des bandes dans la moitié violette du spectre est plus petite que dans la moitié rouge, nous voyons, en enfonçant l'oculaire, les bandes disparaître en premier lieu dans la partie violette. Mais quand on continue à l'enfoncer, les bandes reparaissent. En effet, du moment que QR dépasse la distance des bandes dans le plan focal, la quantité de lumière qui passe par un point P du plan de visée G différera de la quantité de lumière passant par un point voisin.

Le fait que, pour faire disparaître les bandes, il faut moins enfoncer l'oculaire chez les fils minces que chez les fils épais, est d'accord avec ce que dans le plan focal la distance des bandes est d'autant plus faible que le fil est plus épais.

Si l'on éloigne le prisme de sa position de déviation minimum, AB devient plus grand, et il faut donc que la distance du plan de visée G au plan focal F soit prise plus petite, pour que QR reste égal à la distance des bandes dans le plan focal. Ainsi découlent de la théorie tous les phénomènes que l'on observe quand on enfonce l'oculaire.

10. M. Boys observa les bandes obscures à l'œil nu. L'explication est dans ce cas complètement identique à celle lors de la vision par une lunette. La pupille remplit alors le rôle de la fente. C'est pour des raisons de même ordre que l'on ne doit pas se placer trop près du fil pour bien voir les bandes, sinon la pupille fonctionne comme une fente trop large.

Il va de soi que ces phénomènes ne s'observent pas seulement sur les fils de quartz, mais tout aussi bien sur des fils de verre, à condition qu'ils soient suffisamment minces.

Si l'on étire aussi fort que possible un tube de verre, on

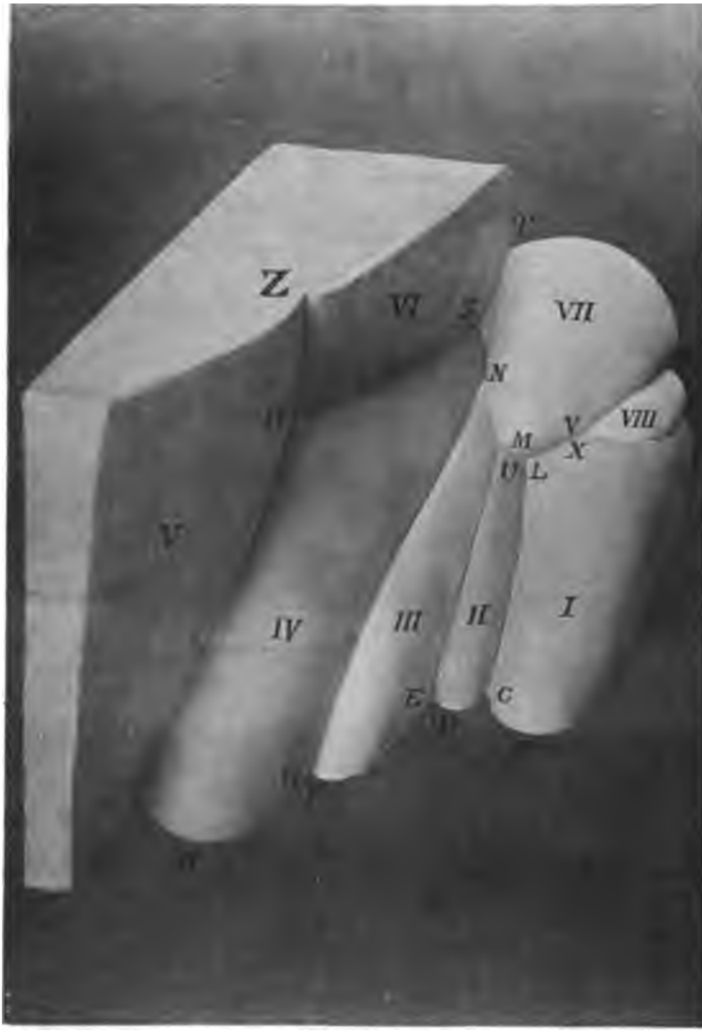
aperçoit deux systèmes de raies; la même chose se rencontre chez les fils de quartz, qui par suite de la présence d'une bulle d'air dans le fragment de quartz primitif, sont devenus des tubes de quartz très déliés.

S'il existe dans le fil des tensions pareilles à celles d'un fil de quartz qui, livré à lui même, s'enroule en spirale, mais est étiré quand on y suspend un corps pesant, les bandes sont extrêmement irrégulières. C'est ce que j'ai déjà fait remarquer § 1.

UTRECHT, novembre 1895.

A CORRIGER.

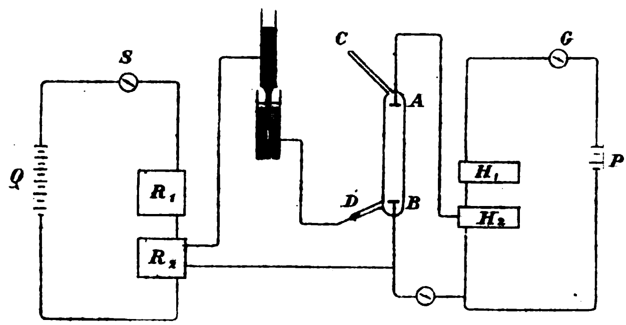
Page	352	l. 5	De le	*lisez*	Le.
„	365	l. 17	plaeerait	„	placerait.
„	370	l. 2	amoindrer	„	amoindrir.
„	372	l. 34	du	„	d'un.
„	381	l. 6	vitrations	„	vibrations.
„	383	l. 31	récipoquement	„	réciproquement.
„	386	l. 32	immatériel	„	impalpable.
„	394	l. 12	$-\frac{r}{G}$	„	$-\frac{r}{c}$.
„	395	l. 30	1673	„	1676.



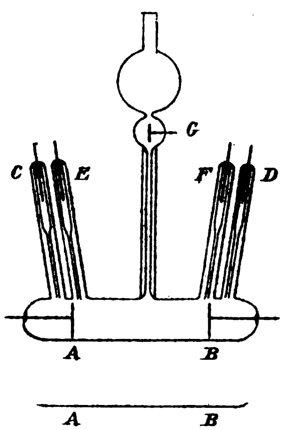
Autor photogr

Lichtdruk Emrik & Binger

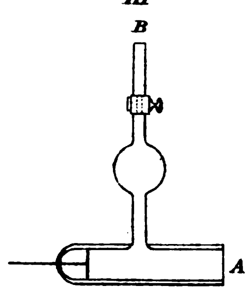
I.



II.



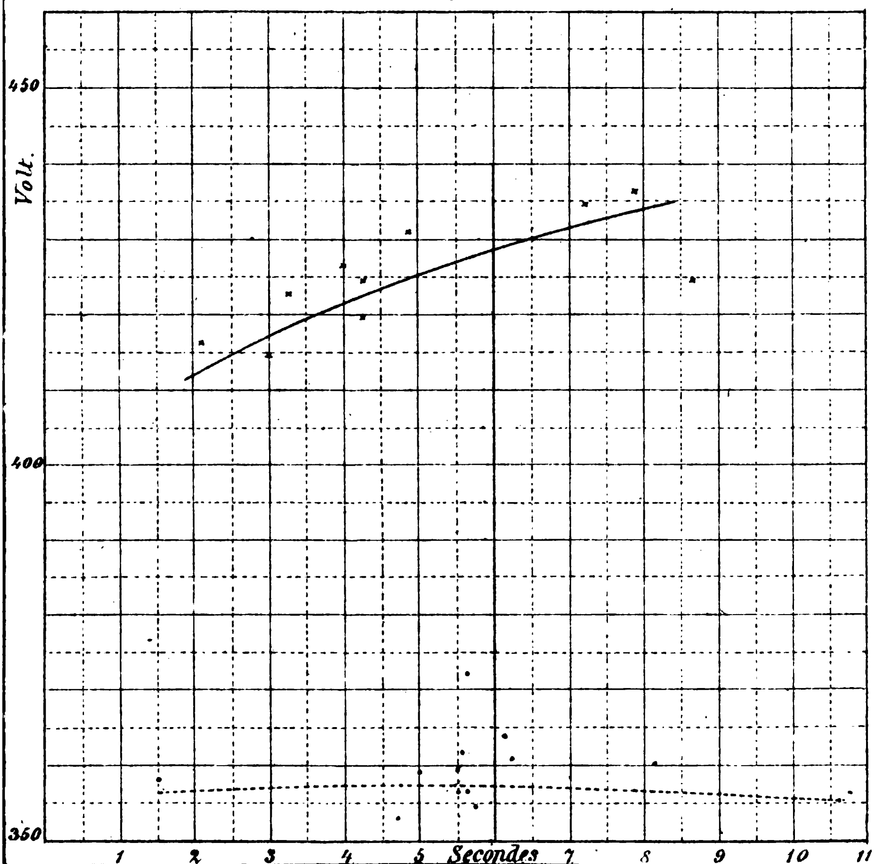
III



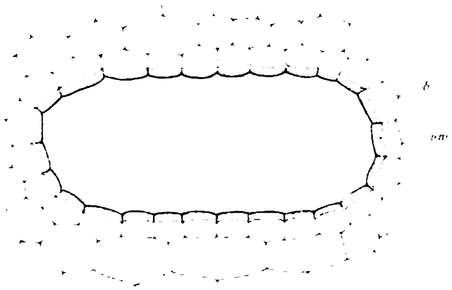
Meerburg del. Lith: Emrik & Binger.

Pl. V.

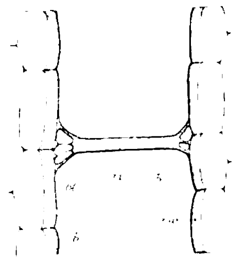
c.



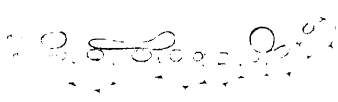
1



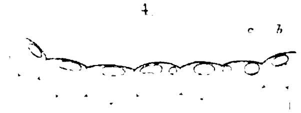
2



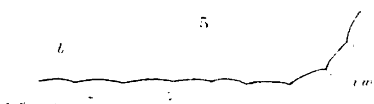
3



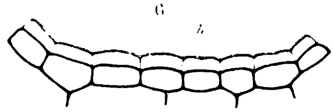
4.



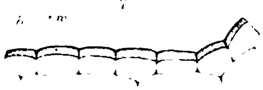
5



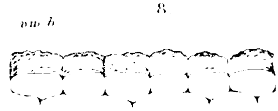
6



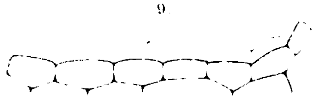
7



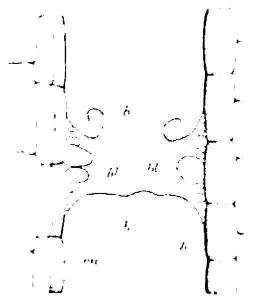
8.



9.



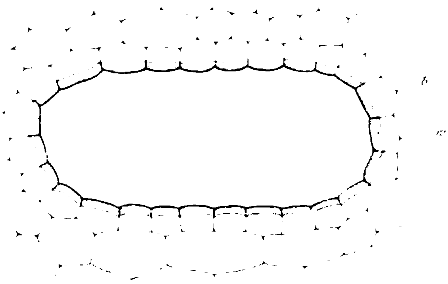
10.



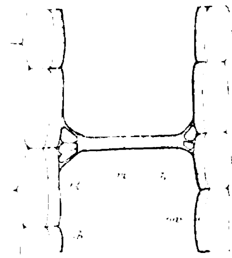
11.



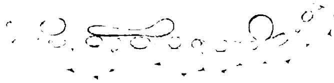
1.



2.



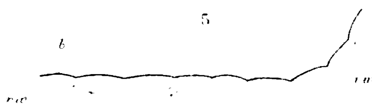
3



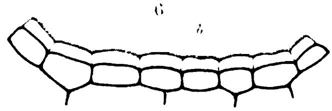
4.



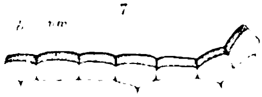
5



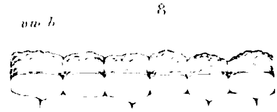
6



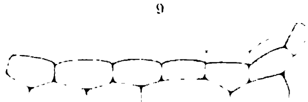
7



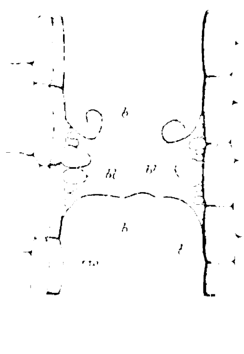
8



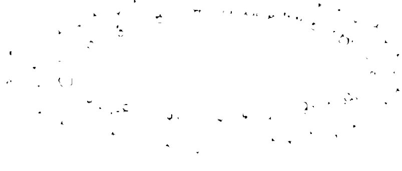
9



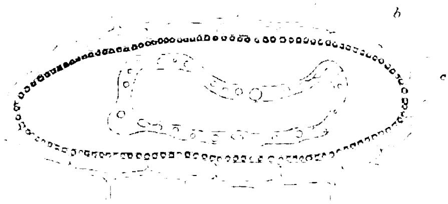
10



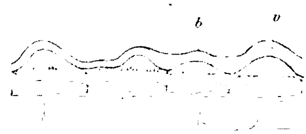
11



12



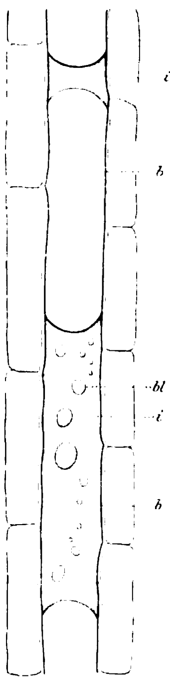
13.



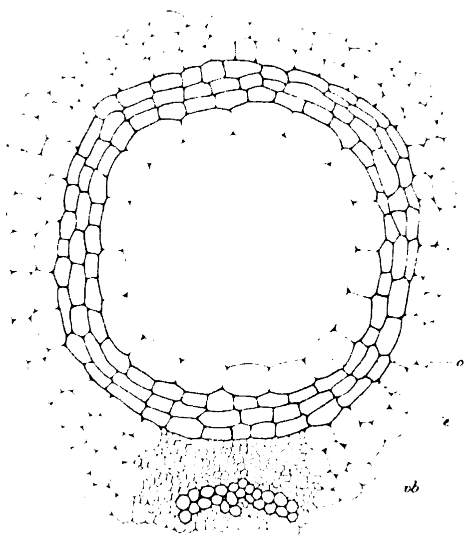
14



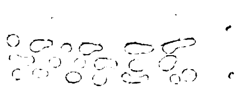
15.



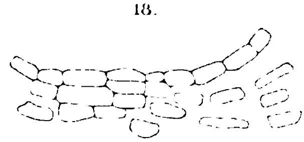
16.



17



18.



TOME XXIX. 2me Livraison.

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,
Secrétaire de la Société,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. D. Bierens de Haan, C. A. J. A. Oudemans, W. Koster,
C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1895.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

TOME XXIX. **3me Livraison.**

ARCHIVES NÉERLANDAISES

DES

SCIENCES

EXACTES ET NATURELLES

PUBLIÉES PAR

LA SOCIÉTÉ HOLLANDAISE DES SCIENCES À HARLEM,

ET RÉDIGÉES PAR

J. BOSSCHA,

SECRÉTAIRE DE LA SOCIÉTÉ,

AVEC LA COLLABORATION DE

MM. **C. A. J. A. Oudemans, W. Koster, C. K. Hoffmann et J. M. van Bemmelen.**

HARLEM
LES HÉRITIERS LOOSJES.
1895.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS.

LEIPSIG
G. E. SCHULZE.

DEUXIÈME LIVRAISON

CONDITIONS DE L'ABONNEMENT.

Les **Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles** paraissent à des époques indéterminées, en livraisons de 6 à 12 feuilles d'impression, avec un nombre illimité de planches coloriées et noires.

Trente feuilles forment un volume.

Avec la dernière livraison de chaque volume les souscripteurs reçoivent gratis une table des matières, un titre général et une couverture.

Les abonnements engagent à un volume seulement. Les livraisons ne se vendent pas séparément.

Le prix du volume, avec les planches, est fixé à *fl.* 6.—.

On souscrit chez l'éditeur et chez tous les libraires des Pays-Bas et de l'étranger.

Un certain nombre de collections des tomes I à XX (années 1866—1886) sont mises à la disposition des Savants, Bibliothèques ou Etablissements publics au prix de 80 florins (168 francs, 136 Reichsmark). S'adresser directement au Secrétaire de la Société hollandaise des Sciences à Harlem.

HARLEM. — IMPRIMERIE DES HÉRITIERS LOOSJES.